PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 18 — 15. September 1935. Redaktionsschluß für Nr. 20 am 1. Oktober 1935. — 36. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

A. Schulze, Allotropie-Untersuchungen an sehr reinem Kalzium. S. 595.

E. A. Hylleraas, Ein neuer Ansatz für den Potentialverlauf bei zweiatomigen homöopolaren Molekülen. Anwendung auf CdH und N_2. S. 599.

Y. Morino und S. Mizushima, Eigenschwingungen von schwerem Azetylen und von Äthylenhalogeniden. S. 600.

E. Rexer, Ultraviolett-Absorption und Farbzentrenbildung von Alkalihalogenid-Kristallen. (Vorläufige Mitteilung.) S. 602.

Berichte:

H. Hohn und E. Lange, Über Phasengrenzenenergien in Phasensystemen aus reinen elektroneutralen Phasen. S. 603.

Zuschriften:

J. Stark, R. Ritschl und H. Bomke, Der Effekt des magnetischen Feldes auf die Polarisation der Lichtemission von Wasserstoff. S. 624.

H. Bomke, Der Effekt des magnetischen Feldes auf die Intensitätsdissymmetrie der elektrischen Aufspaltung der Wasserstofflinien. S. 624.

G. Herzberg, F. Patat und H. Verleger, Über das photographische Ultrarotspektrum des Methylazetylens und den Kernabstand der C—C-Einfachbindung. S. 625.

Besprechungen:

A. C. S. van Heel, L'emploi des liquides dans la construction des spectrographes. S. 626.

R. de L. Kronig, The optical basis of the theory of valency. S. 626.

K. W. Meißner, Spektroskopie. S. 626.

Nachrichten. S. 626.

ABHANDLUNGEN.

Allotropie-Untersuchungen an sehr reinem Kalzium.

Von Alfred Schulze.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Durch unsere ersten Untersuchungen an Kalzium[1]) wurde festgestellt, daß in dem Gebiet hoher Temperaturen Unregelmäßigkeiten in den Eigenschaftskurven vorhanden waren. Das Verhalten der thermischen Ausdehnung und des elektrischen Widerstandes, sowie das Auftreten einer Wärmetönung deuten auf eine polymorphe Umwandlung des Kalziums zwischen 400 und 500° hin. L. Graf[2]) bestätigte durch Röntgenstrukturuntersuchungen die aus den physikalischen Eigenschaftskurven gemachten Folgerungen und fand, daß das bei 20° beständige Gitter kubisch-flächenzentriert war, und daß oberhalb 450° C ein kubisch-raumzentriertes Gitter vorhanden war. Diese Resultate waren in mehrfacher Hinsicht noch unbefriedigend, da jene Untersuchungen nur an einem handelsüblichen Kalzium, das bei einem Reingehalt von 95,4 Proz. neben C, O und einer Spur Fe sowie K und Na etwa 1,7 Proz. N enthielt, durchgeführt werden konnten. Gleichzeitig mit unseren Arbeiten erschien eine kurze Veröffentlichung von F. Ebert, H. Hartmann und H. Peisker[1]), in der röntgenographisch ebenfalls auf die Existenz einer allotropen Umwandlung des Kalziums bei etwa 450° geschlossen wurde; nur fanden diese Autoren für die oberhalb 450° beständige Phase als Gittertyp eine hexagonal dichteste Kugelpackung. Dieses Ergebnis steht mit dem obigen nicht im Einklang, so daß Graf[2]) daran ging, diese Frage erneut zu prüfen und die Umwandlung an Kalzium verschiedenen Reinheitsgrades zu untersuchen. Hierbei hat sich nun ergeben, daß die oberhalb 450° C beständige Phase in verschiedenen Gittertypen auftreten kann, und zwar entweder kubisch-raumzentriert oder als hexagonale dichteste Kugelpackung. Dieses wird durch den verschiedenen Reinheitsgrad bedingt, wobei das reine Kalzium stets die hexagonal dichteste Kugelpackung aufweist[3]). Auf Grund unserer gemeinsamen Untersuchungen konnte Graf auf röntgenographischem Wege noch eine zweite Umwandlung des Kalziums bei etwa 300° C feststellen; der Gittertyp dieser

1) A. Schulze u. H. Schulte Overberg, Metallwirtsch. **12**, 633, 1933.
2) L. Graf, Metallwirtsch. **12**, 649, 1933.

1) F. Ebert, H. Hartmann u. H. Peisker, Zeitschr. f. anorg. Chem. **213**, 126, 1933.
2) L. Graf: Physik. Zeitschr. **35**, 551, 1934; vgl. auch A. Schulze, Zeitschr. f. Metallk. **26**, 260, 1934.
3) Der Übergangsmechanismus von kubisch-raumzentrierter in eine hexagonal dichtest gepackte Struktur wird an dem Beispiel des Zirkons von W. G. Burgers (Metallwirtsch. **13**, 785, 1934) beschrieben.

zwischen 300 und 450° C beständigen Phase ließ sich jedoch nicht eindeutig bestimmen. Diese zweite Umwandlung wird durch die im folgenden mitgeteilten Messungen der physikalischen Eigenschaften bestätigt.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist es nun, die Frage der Allotropie an sehr reinem Material durch Messung verschiedener physikalischer Eigenschaften zu untersuchen. Von Wichtigkeit war es hierbei, ein wirklich sehr reines Metall für diese Untersuchungen zu verwenden, da das physikalische Verhalten durch geringe Beimengungen von Stickstoff bereits stark verändert wird (vgl. unsere Schmelzpunktuntersuchungen an Kalzium verschiedenen Reinheitsgrades[1]).

Allerreinstes Kalzium stand uns durch das Entgegenkommen von Herrn Dr. Ing. W. Kroll, Luxemburg, Bell-Air Laboratorium, zur Verfügung, dem wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aussprechen. Das Kalzium war 5mal sublimiert; der Reinheitsgrad beträgt 99,9 Proz. Der Spektrograph weist nur Spuren von *Al*, *Si*, *Mg*, *Fe* und *C* auf, zusammen einige Hundertstel Prozent. Der Stickstoffgehalt beträgt ebenfalls nur einige Hundertstel Prozent. Mit diesem reinen Metalle sind Abkühlungskurven aufgenommen worden; sodann ist der elektrische Widerstand und die thermische Ausdehnung in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen worden, und außerdem wird kurz über die bei den Umwandlungen auftretenden Wärmetönungen berichtet.

Für die Aufnahme von Abkühlungskurven befand sich die zylindrische Kalziumprobe (Höhe etwa 40 mm und Dicke etwa 21 mm) — Gewicht ungefähr 20 g — in einem Eisentiegel im Innern eines Vakuumofens, und zwar in derselben Anordnung, in der die Schmelzpunktsbestimmungen an Kalzium ausgeführt waren (l. c.). Zur Temperaturmessung diente ein Thermoelement 32/40 von W. C. Heraeus (*AuPd Pt-PtRh*), dessen Gradient in dem benutzten Temperaturgebiet etwa 50 Mikrovolt pro Grad beträgt. Da nach den hier gemachten Erfahrungen bei derartigen Abkühlungsversuchen stets das Newtonsche Abkühlungsgesetz streng erfüllt ist[2]), wurde in Abb. 1. nicht die Temperatur selbst, sondern der Logarithmus der Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. In Abb. 1a ist die bereits an dem Handelskalzium festgestellte allotrope Umwandlung zwischen 400 und 500° C zu erkennen. Für das reine Kalzium erstreckt sich das Gebiet der auftretenden Wärmetönung von 480–445° C, während es bei dem Handelskalzium zwischen

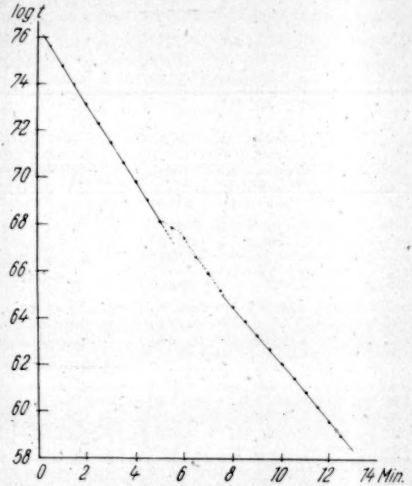


Abb. 1a. Abkühlungskurve des reinen Kalziums in der Umgebung der $\gamma\beta$-Umwandlung.

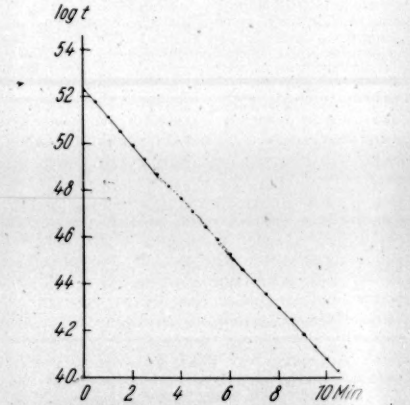


Abb. 1b. Abkühlungskurve des reinen Kalziums in der Umgebung der $\beta\alpha$-Umwandlung.

450 und 430° C lag. Man ersieht daraus, daß mit zunehmendem Reinheitsgrade des Kalziums die Umwandlungstemperaturen ansteigen. Die Vorperiode und ebenso die Nachperiode verlaufen bei dieser Darstellung vollkommen gradlinig.

1) F. Hoffmann u. A. Schulze, Physik. Zeitschr. **36**, 453, 1935; Zeitschr. f. Metallk. **27**, 155, 1935.

2) H. v. Steinwehr u. A. Schulze, Physik. Zeitschr. **35**, 385, 1934; Zeitschr. f. Metallkd. **26**, 130, 1934; Physik. Zeitschr. **36**, 307, 1935; Zeitschr. f. Metallk. **27**, 90, 1935; Physik. Zeitschr. **36**, 419, 1935; Zeitschr. f. Metallk. **27**, 139, 1935.

In Abb. 1b ist weiterhin das Vorhandensein einer zweiten Wärmetönung zu erkennen, die sich von 307° bis 285° C erstreckt. Daß auch diese sehr viel geringere Wärmetönung mit dem Auftreten einer allotropen Umwandlung zu erklären ist, konnte Graf in seiner zweiten Veröffentlichung durch röntgenographische Untersuchungen (s. oben) feststellen[1]).

Die Abkühlungskurven wurden noch bis 160° C herunter verfolgt, da in der Nähe von 200° ebenfalls eine allotrope Umwandlung vermutet wurde. Jedoch verläuft die logarithmische Abkühlungskurve über das ganze Temperaturgebiet vollkommen geradlinig, so daß von einem Vorhandensein einer dritten Umwandlung nicht die Rede sein kann.

Wir haben somit beim Kalzium drei Modifikationen zu unterscheiden. Die α-Phase ist bei Raumtemperatur beständig und bleibt bis etwa 290° C bestehen; bei dieser Temperatur beginnt sich durch eine Gitterumwandlung die β-Phase zu bilden, die bis 445° stabil ist. Durch eine abermalige Gitterumwandlung entsteht dann die in hohen Temperaturen stabile γ-Phase.

Die aus den Abkühlungskurven gemachten Folgerungen werden durch die Messungen des elektrischen Widerstandes gut bestätigt. Dieser wurde an Kalziumdrähten von etwa 0,7–0,8 mm Durchmesser, die in evakuierten Rohren aus *K*-Masse im elektrischen Ofen montiert waren, bestimmt. Zur Charakterisierung der verwendeten (reinen) Werkstoffe wurde zunächst der spezifische Widerstand σ bis 20° C und sein Temperaturkoeffizient α zwischen 15 und 25° C gemessen, die in der folgenden Tabelle I sowohl für den weichen wie für den harten Zustand angegeben sind. Zum Vergleich befinden sich darunter die entsprechenden Zahlen für das handelsübliche Kalzium (von Kahlbaum).

Tabelle I.

Spezifischer Widerstand von Kalzium bei 20° C und sein Temperaturkoeffizient zwischen 15 und 25°.

Werkstoff	Zustand	$\sigma \cdot 10^6$ [$\Omega \cdot$ cm]	$\alpha \cdot 10^3$
Ca rein (von Kroll)	weich	5,97	4,1
	hart	6,1	—
Ca handelsüblich (von Kahlbaum)	weich	7,4	3,2
	hart	bis 7,8	—

Bei den Messungen des elektrischen Widerstandes von reinem Kalzium in Abhängigkeit von der Temperatur hat sich nun ergeben, daß derselbe sich in dem Temperaturgebiet von etwa 160–250° durchweg nahezu linear ändert. Dieses Ergebnis steht mit dem Verlauf der Abkühlungskurven innerhalb dieses Temperaturgebietes in Einklang und zeigt in der Tat, daß hier keine Umwandlung auftritt. Dagegen läßt in den höheren Temperaturen der Widerstands-

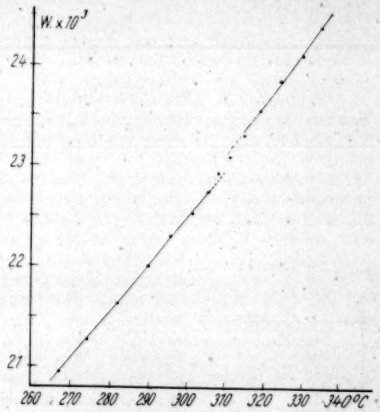


Abb. 2a. Der elektrische Widerstand von reinem Kalzium in Abhängigkeit von der Temperatur in der Umgebung der $\alpha\beta$-Umwandlung.

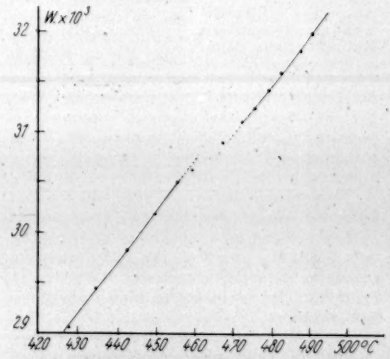


Abb. 2b. Der elektrische Widerstand von reinem Kalzium in Abhängigkeit von der Temperatur in der Umgebung der $\beta\gamma$-Umwandlung.

verlauf die $\alpha\beta$- und $\beta\gamma$-Umwandlung deutlich erkennen. Abb. 2a zeigt das Verhalten des elektrischen Widerstandes während der $\alpha\beta$-Umwandlung, die sich hiernach von 305 bis 315° erstreckt; sie ruft eine Widerstandserhöhung, die 7,0 Promille beträgt, hervor.

[1]) Wie mir Herr Dr. Kroll mitteilte, hat er bei reinem Kalzium im Einklang mit diesen Messungen stets einen reproduzierbaren Haltepunkt bei etwa 300° C gefunden.

Bei dem Übergang von der β-Phase in die γ-Phase, der sich über das Temperaturgebiet von 450 bis etwa 475° erstreckt, tritt in ähnlicher Weise wie bei dem handelsüblichen Kalzium eine Widerstandserniedrigung auf (vgl. Abb. 2b). Sie beträgt für das reine Kalzium 8,5 Promille, während sie für das Handelskalzium 5,8 Promille ist. Im übrigen prägt sich bei der $\beta\gamma$-Umwandlung das Verhalten des Widerstandes von reinem Kalzium in ähnlicher Weise aus wie beim Handelskalzium.

Die beiden allotropen Umwandlungen des Kalziums geben sich weiterhin deutlich in dem Verhalten der thermischen Ausdehnung zu erkennen. Diese wurde mit Chevenardschen Differentialdilatometer untersucht. Der hierzu verwendete Kalziumstab hatte eine Länge von 65 mm und einen Durchmesser von 8 mm und war vor der Messung mehrere Stunden im Vakuum getempert. Die thermische Ausdehnung des reinen Kalziums (relativ gegen die Pyros-legierung) ist in Abb. 3 dargestellt. Man sieht, daß bei steigender Temperatur zunächst bei etwa 310° eine plötzliche Dilatation (entsprechend der $\alpha\beta$-Umwandlung) und bei etwa 450° ein Kontraktion des Kalziumstabes (entsprechend der $\beta\gamma$-Umwandlung) eintritt. Bei fallender Temperatur sind die entsprechenden Effekte bei den Rückumwandlungen zu erkennen. Die positive Längenänderung beträgt bei der $\alpha\beta$-Umwandlung 0,8 Promille, und die negative Längenänderung bei der $\beta\gamma$-Umwandlung 0,9 Promille.

Abb. 3. Die thermische Ausdehnung von reinem Kalzium (relativ gegen Pyros-Legierung).

Beim Handelskalzium beträgt die Längenänderung infolge der bei 430° beginnenden $\beta\gamma$-Umwandlung etwa 0,6 Promille, ist also bei dem reinen Metall größer. Die $\alpha\beta$-Umwandlung macht sich dabei, wenn auch sehr wenig, auf der beim Abkühlen beobachteten Dilatometerkurve bemerkbar.

In Abb. 3 sind in den Kurven der thermischen Ausdehnung des reinen Kalziums weiterhin Unregelmäßigkeiten in der Umgebung von 200° festzustellen. Sie ließen zuerst die Vermutung aufkommen, daß auch diese mit einer allotropen Umwandlung des Kalziums in Zusammenhang gebracht werden müßten, was sich aber nicht bestätigte. Denn die Abkühlungskurve sowohl wie der elektrische Widerstand zeigen keine Unregelmäßigkeiten in diesem Temperaturgebiet. Da diese beiden Eigenschaftskurven an einem Kalziumstück beobachtet waren, das sich im Vakuum befand, die thermische Ausdehnung dagegen an einem Stabe ausgeführt wurde, der sich in atmosphärischer Luft befand, schien die Schlußfolgerung nahezulegen, die bei 200° auftretenden Unregelmäßigkeiten auf Reaktionen des Kalziums mit dem Luftstickstoff zurückzuführen. Dies wird nun durch eine kürzlich erschienene Untersuchung von P. Bastien[1]) bestätigt. Dieser Autor findet bei der Aufnahme von Dilatometerkurven von reinem Kalzium außer den Längenänderungen, die dem von uns gefundenen Umwandlungen zugeschrieben werden müssen, ebenfalls in der Nähe von 200° C Unregelmäßigkeiten, falls der Kalziumstab sich in Luft bzw. in Stickstoffatmosphäre befindet. Diese letzteren verschwinden jedoch, wenn die thermische Ausdehnung des Kalziumstabes in Argon-Atmosphäre beobachtet wird.

Wie aus den Abkühlungskurven zu ersehen ist, ist die Wärmetönung bei der $\alpha\beta$-Umwandlung sehr viel geringer als bei der $\beta\gamma$-Umwandlung. Es ist daher nur die Wärmetönung bei der $\beta\gamma$-Umwandlung des reinen Kalziums gemessen worden. Dies geschah in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Moser durch Messungen der wahren spezifischen Wärme, der über die von ihm ausgearbeitete Methode demnächst berichten wird. Der Kalziumzylinder (5,2 g) befand sich in einem adiabatischen Metallkalorimeter (in Argon-Atmosphäre). Aus den Messungen der wahren spezifischen Wärme, die sich von 440–530° C erstreckten (Genauigkeit etwa $\pm$ 0,5 Proz.), konnte eine Wärmetönung von 5,3 cal/g errechnet werden. Hieraus folgt, daß die Wärmetönung bei der $\beta\gamma$-Umwandlung des reinen Kalziums, bei dem ein Übergang in die hexagonale Struktur dichtester Kugelpackung stattfindet, etwa doppelt so groß ist, wie bei der $\beta\gamma$-Umwandlung von Handelskalzium, bei dem sich die kubisch-raumzentrierte Phase bildet.

Aus dem oben Mitgeteilten ergibt sich somit, daß die Aufnahme von Abkühlungskurven sowie die Messung des elektrischen Widerstandes und der thermischen Ausdehnung in Übereinstimmung mit den röntgenographischen Untersuchungen auf zwei allotrope Umwandlungen des Kalziums schließen lassen. Die $\alpha\beta$-Umwandlung liegt bei etwa 300° und die $\beta\gamma$-Umwandlung bei etwa 450° C. Die Untersuchungen sind an sehr reinem, mehrfach sublimierten Kalzium mit einem Reingehalt von 99,9 Prozent ausgeführt.

1) P. Bastien, Revue de Metallurgie 32, 120, 1935.

Berlin-Charlottenburg, im August 1935.

(Eingegangen 26. August 1935.)

Ein neuer Ansatz für den Potentialverlauf bei zweiatomigen homöopolaren Molekülen. Anwendung auf *CdH* und N_2.

Von Egil A. Hylleraas

Seit der wohlbekannten bahnbrechenden Arbeit von Morse[1]) über das Potentialgesetz zweiatomiger Moleküle haben Rosen und Morse[2]), Manning und Rosen[3]), Pöschl und Teller[4]) Potentialausdrücke gefunden, für welche die Wellengleichung elementar lösbar ist. Von diesen bedeutet nur der Rosen-Morsesche Ansatz eine, und zwar nur eine mäßige Verbesserung des Morseschen Ansatzes. In einer anderen Richtung geht die schöne Arbeit von Rydberg[5]), die von keinem bestimmten Potentialgesetz ausgeht, sondern mit Hilfe graphischer Berechnung von Phasenintegralen die Potentialkurven aus den spektroskopischen Daten der Moleküle direkt aufbaut.

Es soll hier ein Potentialgesetz angegeben werden, bei welchem nach der Phasenintegralmethode eine Aufstellung von expliziten Formeln für die Energie und das Trägheitsmoment des Moleküls gelingt, und das wahrscheinlich bei den meisten Molekülen hinreichend genau ist. Es sei r_e der Gleichgewichtsabstand der Atome, D die Dissoziationsarbeit (vom Minimum der Kurve aus gerechnet), B_e die spektroskopische Rotationskonstante und ν_e die Nullfrequenz. Mit $\varrho = \frac{h\nu_e}{2\sqrt{B_e D}} \frac{r-r_e}{r_e}$ lautet dann der Ansatz für die potentielle Energie $V(r)$,

$$\left.\begin{aligned} V &= -D + D\xi^2, \\ 1-\xi &= \frac{(1+a)(1+c)}{(1+b)} \frac{(x+b)}{(x+a)(x+c)}, \\ x &= e^{\varrho(1+k)}, \\ \frac{1}{1+k} &= \frac{1}{1+a} + \frac{1}{1+c} - \frac{1}{1+b}. \end{aligned}\right| \quad (1)$$

Der Ansatz geht bei $b=a$ in den Rosen-Morseschen Ansatz, und dieser wieder bei $c=o$ in den Morseschen Ansatz über.

Ich will an dieser Stelle keine ausführlichen Formeln angeben. Die Hauptsache ist, daß die Energieformel folgendermaßen ausgedrückt werden kann,

$$1-\sqrt{-\frac{E}{D}} = \frac{h\nu_e}{2D}(n+\tfrac{1}{2}) + \frac{A\left(\frac{h\nu_e}{2D}\right)^2 (n+\tfrac{1}{2})^2}{1-\varkappa\frac{h\nu_e}{2D}(n+\tfrac{1}{2})}, \quad (2)$$

wobei A und $\varkappa$ einfache Funktionen der drei Kurvenkonstanten a, b und c sind. A und $\varkappa$ können daher unabhängig voneinander variiert

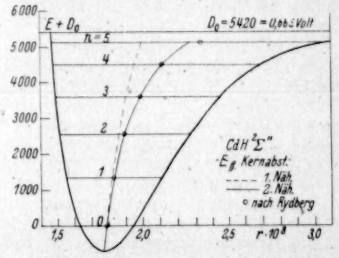


Fig. 1. Potentialkurve, Oszillationsterme und effektiver Kernabstand von CdH ($^2\Sigma''$).

werden, und es bleibt noch für die Potentialkurve ein Freiheitsgrad übrig, so daß man ihr, in Übereinstimmung mit den Änderungen in der Rotationskonstante B mit der Schwingungsquantenzahl, eine passende Asymmetrie geben kann.

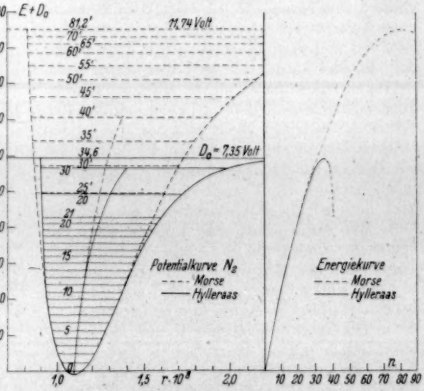


Fig. 2. Potentialkurve von N_2 ($1\,^1\Sigma$) nach dem Morseschen Gesetz und bei der Annahme einer weit kleineren Dissoziationsarbeit.

Die Anwendungsmöglichkeiten sollen an zwei Beispielen graphisch illustriert werden. Die erste Figur bezieht sich auf das Kadmiumhydrid, wobei die spektroskopischen Daten einfach der

1) P. M. Morse, Phys. Rev. **34**, 57, 1929.
2) N. Rosen u. P. M. Morse, Phys. Rev. 42, 210, 1932.
3) M. F. Manning u. N. Rosen, Phys. Rev. 44, 953, 1933.
4) G. Pöschl u. E. Teller, Zeitschr. f. Phys. **83**, 143, 1933.
5) R. Rydberg, Zeitschr. f. Phys. **73**, 376, 1932; 80, 514, 1933.

zitierten Rydbergschen Arbeit entnommen sind. Mit einer Energieformel der obigen Art läßt sich die Dissoziationsarbeit außerordentlich genau, bis auf etwa 5 Promille, bestimmen. Nach Anpassung der Kurvenkonstanten an die so gefundene Energieformel und an die Variation von B erhält man die in der Figur gezeichnete Kurve, die gegenüber der von Rydberg graphisch ermittelten Kurve nur äußerst winzige Unterschiede zeigt. Eine solche graphische Kurve läßt sich aber nicht wie bei diesem analytischen Verfahren bis an die Dissoziationsgrenze extrapolieren.

Die in der Mitte der Figur gezeichnete Kurve gibt, bis zur zweiten Näherung in n, den berechneten effektiven Kernabstand an. Die kleinen Kreise bedeuten die beobachteten Werte nach den experimentellen B-Werten. Die gestrichelte Kurve bedeutet die erste Näherung, die in B linear ist.

Die zweite Figur bezieht sich auf den Grundzustand des Stickstoffmoleküls, dessen Schwingungsterme von Birge und Hopfield[1]) und von Vegard[2]) mittels verschiedener Banden gemessen sind. Die zahlreichen Terme gehorchen sehr genau dem Morseschen Gesetz, und eine Extrapolation der Energieformel führt auf einen Wert der Dissoziationsarbeit $D_0 = 11{,}74$ Volt. Die große Anzahl der Terme ist aber nur eine scheinbare Stütze für die Gültigkeit der Morseschen Formel, weil sie eng zusammengedrängt sind und nur einen begrenzten Teil des Energiegebietes überdecken, und es ist natürlich sehr gewagt, die Terme bis zur dreifachen Höhe zu extrapolieren. Herzberg und Sponer[3]) haben den viel kleineren Wert $D_0 = 7{,}35$ Volt gefunden, der hier als der richtige angenommen wird.

Bevor man nicht einige weitere Schwingungszustände gefunden hat, kann man aus den Schwingungstermen allein zwischen den beiden Möglichkeiten nicht entscheiden. Es dürfte aber ein Zeichen für die ausgedehnten Anwendungsmöglichkeiten der Theorie sein, daß sie sich auch dem letzten sehr extremen Fall anpassen läßt. Man kann sofort eine Energieformel der obigen Art finden, die im Gebiet der bekannten Terme mit der Morseschen praktisch zusammenfällt und trotzdem schon bei $n = 34$ statt bei $n = 81$ abbricht. Man bekommt entsprechend die in der Figur ausgezogene Kurve, die im unteren Gebiet mit der gestrichelten Morseschen Kurve zusammenfällt und eine weitere Strecke dieselbe „Breite" behält. In der Nähe der Dissoziationsgrenze gehen schließlich die Kurven weit auseinander.

1) R. T. Birge u. J. J. Hopfield, Astr. Journ. **68**, 257, 1928.
2) L. Vegard, Zeitschr. f. Phys. **75**, 30, 1932.
3) G. Herzberg u. H. Sponer, Zeitschr. f. phys. Chem. **26**, 1, 1934.

Wenn eine Messung weiterer Schwingungsterme nicht möglich ist, dürfte eine sorgfältige Messung der Variation des Trägheitsmoments gewisse Anhaltspunkte liefern zu einer neuen unabhängigen Bestimmung der Dissoziationsarbeit. Denn die kleinere Größe der Dissoziationsarbeit bedingt eine stärkere Krümmung der mittleren Kurve in Fig. 2 für den effektiven Kernabstand.

Bergen, Juni 1935, Chr. Michelsens Institut.

(Eingegangen 6. Juli 1935.)

Eigenschwingungen von schwerem Azetylen und von Äthylenhalogeniden.

Von

Yonezo Morino und San-ichiro Mizushima.

In der vorliegenden Mitteilung soll über die Berechnung der Eigenschwingungen von Azetylen, schwerem Azetylen, Äthylenchlorid und Bromid kurz berichtet werden. Für die beiden Äthylenhalogenide sollen auch unsere Ergebnisse[1]) aus Ramaneffekt-Messungen theoretisch gedeutet werden.

I. Azetylen und schweres Azetylen.

Fig. 1.

Nach dem einfachen Valenzkraftsystem wird die potentielle Energie des Azetylenmoleküls $HCCH$ folgendermaßen dargestellt

$$V_0 = \frac{k_r}{2}[(\Delta r_1)^2 + (\Delta r_2)^2] + \frac{k_R}{2}(\Delta R)^2 + \frac{k_q}{2}[(\Delta\alpha)^2 + (\Delta\beta)^2], \quad (1)$$

wo, r_1, r_2, R die Atomabstände, α, β die Valenzwinkel und k_r, k_R, k_q die Kraftkonstanten für die entsprechenden Abstands- und Winkeländerungen bedeuten. Im Gleichgewicht ist $r_1 = r_2 = r_0$, $R = R_0$, $\alpha = \beta = \pi$. Für die nähere Behandlung des Problems müssen die Glieder $k_{rr}\Delta r_1 \cdot \Delta r_2$ usw., welche den gegenseitigen Wirkungen zwischen den nicht direkt gebundenen Atomen entsprechen, in Betracht gezogen werden. Da die Potentialfunktion dieselbe Symmetrie wie die geometrische Form des Moleküls (in unserem Fall linear symmetrisch) haben muß,

1) Mizushima, Morino u. Higasi, Physik. Zeitschr. **35**, 905, 1934; Scient. Pap. I. P. C. R. Tokio **25**, 159, 1934.

fallen mehrere Glieder weg, es bleiben nur die folgenden übrig

$$V_1 = k_{rr}\Delta r_1\Delta r_2 + k_{rR}(\Delta r_1\cdot\Delta R + \Delta r_2\cdot\Delta R) - k'_q\Delta\alpha\cdot\Delta\beta. \quad (2)$$

Mit dem Potentialansatz $V_0 + V_1$ erhält man in üblicher Weise[1]) aus der Bewegungsgleichung die Säkulargleichung, welche die Eigenfrequenzen bestimmt. Diese Säkulargleichung zerfällt in zwei Faktoren, von denen einer nur der Deformationsschwingung (δ) und der andere nur der Valenzschwingung (ν) entspricht. Für die erstere gibt die Rechnung:

$$\delta_a = \frac{1}{2\pi}\sqrt{(k_q + k'_q)\frac{m+M}{mMr_0^2}}$$
$$\delta_s = \frac{1}{2\pi}\sqrt{(k_q - k'_q)\frac{m(2r_0+R_0)^2 + MR_0^2}{mMr_0^2R_0^2}} \quad (3)$$

wo δ_a bzw. δ_s die antisymmetrische bzw. symmetrische Schwingung bedeutet und m bzw. M die Masse des Wasserstoff- (Deuterium) bzw. Kohlenstoffatoms ist. Der Schwingungscharakter jeder Eigenschwingung wird ohne weiteres durch die Bewegungsgleichung (durch das Amplitudenverhältnis) bestimmt.

Die drei Valenzschwingungen ν_a, ν_{s_1}, ν_{s_2} können schon mit dem einfachen Potentialansatz (1) richtig dargestellt werden, wie in unserer vorigen Mitteilung[2]) gezeigt wurde:

$$\nu_a = \frac{1}{2\pi}\sqrt{k_r\frac{m+M}{mM}}$$
$$\nu_{s_1}^2 + \nu_{s_2}^2 = \frac{1}{4\pi^2}\frac{mk_r + (m+M)k_R}{mM}$$
$$\nu_{s_1}^2\nu_{s_2}^2 = \frac{1}{4\pi^2}\frac{2k_rk_R}{mM}. \quad (4)$$

Wie unten klar zu ersehen ist, können k_{rr} und k_{rR} in (2) gegen k_r und k_R in (1) vernachlässigt werden.

U sei die Morsesche[3]) Funktion für C-H, dann ist

$$k_r = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r=r_0}.$$

Die gegenseitige Wirkung der nicht direkt gebundenen C- und H-Atome berechnet man angenähert nach Slater[4]) zu

$$k_{rR} = \left(0{,}1 - \frac{1}{2}\times 0{,}9\right)\left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r=r_0+R_0},$$

wobei die Austauschenergie gleich 90 Proz. der gesamten Energie gesetzt wird. Man hat also

$$\frac{k_{rR}}{k_r} = -0{,}028,$$

d. h. k_{rR} ist sehr klein gegen k_r. k_{rr} ist natürlich noch kleiner als k_{rR}.

Wir nehmen für den Gleichgewichtsabstand[1]) zwischen C und H $r_0 = 1{,}01$ Å an, und für den zwischen C und C $R_0 = 1{,}226$ Å, daraus können alle Kraftkonstanten k_r usw. berechnet werden, falls die beobachteten zwei Valenzschwingungen[2]) und zwei Deformationsschwingungen[3]) richtig zugeordnet sind. Mit diesen berechneten Werten der Kraftkonstanten können nun die dritte Valenzfrequenz des gewöhnlichen Azetylens und ebenso alle Eigenfrequenzen des schweren Azetylens theoretisch erhalten werden. In Tabelle I sind die berechneten und die beobachteten[4]) Frequenzen einander gegenübergestellt. Die Übereinstimmung zwischen den beiden ist befriedigend und damit hat sich bestätigt, daß die Kraftkonstanten des schweren Azetylens von denjenigen des gewöhnlichen Azetylens nicht verschieden sind.

Tabelle I.

$k_r = 5{,}86\times 10^5$, $k_R = 15{,}48\times 10^5$,
$k'_q/(r_0^2+R_0^2) = 8{,}624\times 10^3$,
$k''_q/(r_0^2+R_0^2) = 3{,}116\times 10^3$.

	HCCH		*DCCD*			*HCCD* *)	
	ber.	beob.	ber.	beob.		ber.	beob.
δ_a	(730)	730	536	520	δ_1	511	541
δ_s	(605)	605	501		δ_2	677	679
ν_a	(3277)	3277	2408				
ν_{s_1}	(1975)	1975	1760	1761			
ν_{s_2}	3362	3370	2680	2700			

*) Für *HCCD* ist die Berechnung der Frequenzen in gleicher Weise ausgeführt.

II. Äthylenchlorid und -bromid.

Sieht man die CH_2-Gruppe als Einzelatom an, dann lassen sich die Eigenschwingungen von $C_2H_4Cl_2$ und $C_2H_4Br_2$ in der Translage (Fig. 2) in ganz analoger Weise berechnen[5]): dabei werden die Kraftkonstanten im Potentialansatz (1) der Arbeit von Cross und van

Fig. 2.

1) Vgl. Cross u. van Vleck, J. Chem. Phys. **1**, 350, 1933.

2) Scient. Pap. I. P. C. R., Tokio **25**, 232, 1934. Gleichzeitig wurde eine Arbeit von Sutherland publiziert, die die Valenzschwingungen des schweren Azetylens in analoger Weise behandelt (Nature **134**, 775, 1934).

3) Morse, Phys. Rev. **34**, 57, 1929.

4) Slater, Phys. Rev. **38**, 1109, 1931; Eyring, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 3191, 1932.

1) McKellar u. Bradley, Phys. Rev. **46**, 664, 1934; Herzberg, Patat u. Spinks, Nature **133**, 951, 1934; Wierl, Ann. Phys. **13**, 453, 1932.

2) Mecke, Zeitschr. f. Phys. **64**, 173, 1930.

3) Sutherland, Phys. Rev. **43**, 883, 1933.

4) Glockler u. Davis, Phys. Rev. **46**, 535, 1934. Die beobachtete Frequenz von 2700 cm^{-1} wurde von Herrn Glockler schriftlich mitgeteilt.

5) Mizushima u. Morino, Scient. Pap. I. P. C. R., Tokio **26**, 1, 1934.

Vleck[1]) über C_2H_5Cl und C_2H_5Br entnommen. Die berechneten fünf Frequenzen sind in Tabelle II angegeben, von denen ν_1, ν_2 die zum Symmetriezentrum antisymmetrischen und ν_3, ν_4, ν_5 die symmetrischen Schwingungen darstellen.

Tabelle II.

		$C_2H_4Cl_2$	$C_2H_4Br_2$
$k_r \cdot 10^{-5}$		2,2	1,6
$k_R \cdot 10^{-5}$		3,9	3,8
$k_q \cdot 10^{-5}/(r_0^2 + R_0^2)$		0,22	0,22
$\gamma_0 \cdot 10^8$		1,74	1,9
$R_0 \cdot 10^8$		1,54	1,54
$\alpha_0 = \beta_0$		109° 28′	109° 28′
Antisymmetrisch	ν_1	612	479
	ν_2	258	228
Symmetrisch....	ν_3	246	154
	ν_4	786	730
	ν_5	1013	997

Wenn man diese berechneten Werte mit den beobachteten Ramanfrequenzen dieser Substanzen vergleicht, kann man qualitativ feststellen, daß ν_1 bzw. ν_4 der Ramanlinie ω_1 bzw. ω_2 entspricht, d. h. von je zwei beobachteten intensiven Linien stellt ω_1 eine zum Symmetriezentrum antisymmetrische und ω_2 eine symmetrische Schwingung dar. (Für $C_2H_4Cl_2$ $\omega_1 = 653$, $\omega_2 = 752$; für $C_2H_4Br_2$ $\omega_1 = 551$, $\omega_2 = 656$.)

Quantitative Übereinstimmung zwischen ν und ω ist natürlich nicht zu erwarten, da man die CH_2-Gruppe als punktförmig angesehen und die Kraftkonstanten einfach gleich denjenigen von C_2H_5Cl und C_2H_5Br gesetzt hat.

Die beiden CH_2X-Gruppen des Moleküls $C_2H_4X_2$ ($X = Cl$ bzw. Br) führen eine Verdrillungsschwingung um die Translage als stabile Lage aus, dabei wird die Eigenfrequenz in der Nähe der Translage nicht stark variiert, wohl aber wird das Intensitätsverhältnis $I(\omega_1)/I(\omega_2)$ der beiden Ramanlinien durch die zugehörigen Symmetrieeigenschaften stark beeinflußt, es nimmt mit zunehmender Wahrscheinlichkeit für die Translage ab, da ω_1 eine zum Symmetriezentrum antisymmetrische und ω_2 eine symmetrische Schwingung darstellt. Dies ist genau der Tatbestand, den wir bei unseren Intensitätsmessungen an Ramanlinien festgestellt haben.

Herrn Prof. M. Katayama danken wir bestens für seine Ratschläge zu dieser Arbeit. Ferner danken wir dem „Nippon-Gakujutsu-shinkokai", das die zur Durchführung notwendigen Mittel zur Verfügung gestellt hat.

Tokio, Chemisches Institut, Kaiserliche Universität (Mai 1935).

(Eingegangen 12. Juni 1935.)

1) Cross u. van Vleck, l. c.

Ultraviolett-Absorption und Farbzentrenbildung von Alkalihalogenid-Kristallen.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Ernst Rexer.

Zur Charakterisierung der Reinheit eines Alkalihalogenidkristalles wird häufig sein Absorptionsspektrum, besonders der langwellige Ausläufer der ultravioletten Eigenabsorption angegeben. Systematische Beobachtungen an sehr reinen KBr-Kristallen haben gezeigt, daß der Absorptionskoeffizient z. B. für $\lambda = 203\ m\mu$ nach einer Druckverformung von 800 g/mm² von $k = 0{,}250\ mm^{-1}$ auf $k = 0{,}750\ mm^{-1}$ ansteigt und daß entsprechend der gesamte langwellige Ausläufer eine erheblich größere Absorption zeigt, trotzdem die Anzahl der Fremdatome im Kristall offenkundig unverändert bleibt. Ähnliche nur kleinere Effekte sind bereits bei Verformungen von 10 g/mm² aufwärts gefunden worden. Sicher sind in allen Kristallen noch Fremdstoffe vorhanden, die zu dem langwelligen Ausläufer beitragen, jedoch ist der viel wesentlichere Anteil der gestörten Kristalleigenbausteine für den Ausläufer offenkundig.

Im Anschluß daran wurde der Einfluß der Lichtabsorption im langwelligen Ausläufer auf die Ausläuferabsorption selbst untersucht. Bei Einstrahlung monochromatischen Lichtes der Wellenlänge 203 μm steigt der Absorptionskoeffizient für diese Wellenlänge an, während gleichzeitig im Sichtbaren die Absorptionsbande ausgeschiedener Farbzentren aufgebaut wird. Die Ausscheidung der Farbzentren beweist, daß eine bestimmte Menge von Dispersionselektronen des langwelligen Ausläufers aus der Ausläuferabsorption in die im Sichtbaren gelegene Bande übergeführt wird, was eine Abnahme der Ausläuferabsorption erwarten ließe, wenn sie der Lichtabsorption freier Atome grundsätzlich gleichgesetzt werden dürfte. Wenn trotzdem stets eine Absorptionszunahme gefunden wird, so kann dies als Beweis dafür angesehen werden, daß die photochemische Ausscheidung von Farbzentren durch Ultravioletabsorption im langwelligen Ausläufer mit bestimmten Sekundärvorgängen verbunden ist.

Eine eingehende Diskussion der vorstehenden Ergebnisse bleibt der ausführlichen Veröffentlichung vorbehalten.

Halle a. d. Saale, Institut für theoretische Physik.

(Eingegangen 11. Juli 1935.)

BERICHTE.

Über Phasengrenzenenergien in Phasensystemen aus reinen elektroneutralen Phasen.

Von H. Hohn und E. Lange.

Zusammenfassende Inhaltsübersicht.

A. Ziel der Arbeit ist ein einheitlicher, von den Grundgrößen σ_A = Oberflächenarbeit und ε_{AB} = Anhaftarbeit ausgehender, möglichst deduktiver Überblick über die wichtigsten Phasengrenzenergien einfacher Mehrphasensysteme aus reinen Phasen, die Besprechung ihrer Wertbereiche und der wichtigsten, zwischen diesen Größen bestehenden thermodynamischen und empirischen Beziehungen.

B. Im Anschluß an eine Definitionen, Bezeichnungen, Symbole und einige thermodynamische Beziehungen enthaltende Übersichtstafel über die zu besprechenden Phasengrenzenergien werden einige Zahlenbeispiele für σ, ξ, ε und ω angeführt.

C. Aus einer Darstellung des Zusammenhanges von σ und ε mit den betreffenden chemischen Potentialen der beteiligten Molekeln für das Innere und für die Grenzflächen der jeweiligen Phasen folgt u. a., daß stets $\sigma > 0$ und, bei gegenseitiger Unlöslichkeit der Phasen, $0 < -\varepsilon_{AB} < \sigma_A + \sigma_B$ ist.

D. Je nach dem Wertbereich von $\sigma : \varepsilon$ kommt es in den verschiedenen Mehrphasensystemen entweder zum Verschwinden von Phasengrenzen oder zu Gleichgewichten zwischen den Phasengrenzenergien unter Ausbildung von Randwinkeln.

1. So bildet sich im System $\boxed{A|B}$, falls $0 < -\varepsilon < 2\sigma$ ist, der nach $\cos\vartheta_{AB} = (-\varepsilon_{AB}/\sigma_A - 1)$ berechenbare Randwinkel $0 < \vartheta_{AB} < 180°$ aus. Mitwirkende andere Kräfte (Schwere, Gasdruck) können die Gleichgewichtslage (nicht ϑ!) beeinflussen oder verhindern.

2. Im System $\boxed{A|B}$ folgt für die Zwischenflächenarbeit stets $0 < \gamma_{AB} < \sigma_A + \sigma_B$. Die beiden Randwinkel des Gleichgewichtes lassen sich aus σ_A, σ_B und ε_{AB} berechnen.

3. Im System $\begin{array}{|c|c|}\hline A & B \\ \hline \multicolumn{2}{|c|}{C} \\ \hline \end{array}$ führen je nach Größe der betreffenden σ- und ε-Werte die Verdrängungsarbeiten λ (verglichen mit γ) entweder zum vollkommenen Verdrängen einer Flüssigkeit durch die andere oder zur Gleichgewichtslage mit ausgebildeten, berechenbaren Verdrängungswinkeln φ.

4. Ähnliches gilt für das System $\begin{array}{|c|c|}\hline A & B \\ \hline \multicolumn{2}{|c|}{C} \\ \hline \end{array}$.

E. Einfache Abweichungen (Veränderungen von σ) von obigen Verhältnissen entstehen z. B. bei endlichem Dampfdruck einer Phase A. Unterhalb des Sättigungsdruckes $p_A < p_{A_s}$ kann „Kapillarkondensation" nicht bei $0 < -\varepsilon < \sigma_A$, sondern erst in Fällen $\sigma_A < -\varepsilon_{AB} < 2\sigma_A$ eintreten. Dagegen kann es beim Sättigungsdruck p_{A_s} für $\beta < 0$ zur „Netzkondensation" und für $\delta_{AB} < 0$ zur „Spreitkondensation" kommen. Im letzteren Fall läßt sich Gültigkeit der sog. Regel von Antonow $\gamma_{AB} = (\sigma_B - \sigma_A)$ erwarten.

F. Von rein empirischen, beschränkt geltenden Regelmäßigkeiten werden angeführt:

1. $\varepsilon_{Hg,X} = \varepsilon_{H_2O,X}$ nach Loman und Zwikker.
2. $\varepsilon_{X,SiO_2} = \varepsilon_{X,H_2O} \cdot k$, mit $k \approx 1{,}1$ nach Bartell und Whitney.
3. $\varepsilon_{X,H_2O} = \varepsilon_{X,Hg} + k'$, mit $k' \approx 80$–90 erg/cm² nach Harkins und Ewing.
4. $\pi_{A_1B_1} = \pi_{H_2O,B_1} \cdot k''(A, H_2O)$ nach Harkins.
5. $\lambda_{AB_1C} = \gamma_{AB_1} \cdot k'''(A, C_1)$ oder $\dfrac{\beta_{B_1C_1} - \beta_{B_2C_1}}{\beta_{B_1C_1} - \beta_{B_3C_1}} = \dfrac{\beta_{B_1A} - \beta_{B_2A}}{\beta_{B_1A} - \beta_{B_3A}}$ nach Bartell und Walton.
6. $\dfrac{\varepsilon_{AC_1} - \varepsilon_{AC_2}}{\varepsilon_{AC_1} - \varepsilon_{AC_3}} = \dfrac{\varepsilon_{B_1C_1} - \varepsilon_{B_1C_2}}{\varepsilon_{B_1C_1} - \varepsilon_{B_1C_3}}$ nach F. E. Bartell und L. S. Bartell.

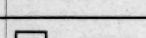
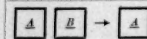
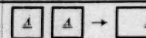
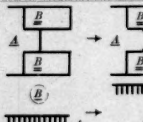
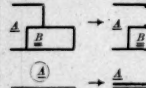
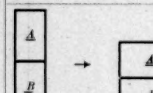
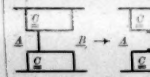
G. Zum Schluß wird auf Erweiterungsmöglichkeiten dieses Überblickes (z. B. Adsorption, Mischphasen, Ioneneinflüsse) hingewiesen.

A. Ziel der Arbeit.

Die Zahl der vorliegenden Abhandlungen über die theoretisch und praktisch gleich wichtigen Energien der Phasengrenzen von Einzelphasen (Oberflächen) und Mehrphasensystemen (Zwischenflächen) ist so groß, daß es dem Nichtfachmann wohl nicht immer ganz leicht sein wird, sich über die einschlägigen stofflich-energetischen Grundtatsachen einen Überblick [1]) zu verschaffen. Und doch dürften sich z. B. auch die elektrochemischen Erscheinungen an Phasengrenzen erst unter Einbeziehung der Kenntnis der einfacheren elektroneutralen Vorgänge richtig verstehen lassen. So bietet wohl die Frage ein gewisses Interesse, ob die auf diesem Gebiet vorkommenden Beziehungen zwischen den unabhängigen und abhängigen Energiegrößen strenge, z. B. thermodynamische Gültigkeit beanspruchen können oder nur mehr oder weniger gesicherte, erfahrungsmäßige Näherungsaussagen darstellen. Oft verdient hier auch noch die Frage nach dem vorkommenden Wertbereich der Energiegrößen und nach dem Geltungsbereich der betreffenden Regeln besondere Beachtung. Da im neueren deutschen Schrifttum eine von den zweckmäßig erscheinenden Grundgrößen der Oberflächenarbeit σ und der Anhaftarbeit ε ausgehende, möglichst deduktive, überblicksmäßige Darstellung der Grundtatsachen dieses Gebietes u. W. noch nicht vorhanden ist, mag im folgenden ein

1) Ein reiches Material ist verarbeitet bei H. Freundlich, Kapillarchemie, 4. Aufl., 1930.

Tabelle I. Definitionen von Phasengrenzenergien für Systeme aus reinen Phasen [1]).

1.	2. Phasenreaktion schematisch	3. Begriff, den Endzustand des Vorgangs andeutend	4. Arbeit $\mathfrak{A}$ zugeführt, in erg/cm²	5. Wärme $\mathfrak{W}$ zugeführt, in erg/cm²	6. Kräfte, die beim Vorgang wirksam sind	7. Thermodynamische Beziehungen zu einfacheren Größen	8. Beispiele von Bezeichnungen und Buchstaben, die anderweitig vorkommen (Vorzeichen z. T. umgekehrt)
Grundgrößen		Oberflächen-	-Arbeit σ_A		AA		Oberflächenspannung, γ [1]), Kapillaritätskonstante a [2]), $a_{(l)}$ [3]), H [4]), freie Oberflächenenergie, surface tension S_1 [5]), surface energie, Oberflächenenergie, F [6]), $T_{\text{flüssig/Luft}}$ [17])
				-Wärme ξ_A		$\xi_A = \sigma_A - T\frac{d\sigma_A}{dT}$	Totale Oberflächenenergie U_σ [4])
		Anhaft-	-Arbeit ε_{AB}		AB		Freie Adhäsionsenergie b [7]), Adhäsionsarbeit $\Delta H_{1,2}$ [4, 8]), Entreißspannung P [8]), work of adhesion W_A [9]), decrease in free energie $\Delta\sigma$ [10])
				-Wärme ω_{AB}		$\omega_{AB} = \varepsilon_{AB} - T\frac{d\varepsilon_{AB}}{dT}$	Gesamte Adhäsionsenergie m [7]), total adhesional energie E_A [9])
Abgeleitete Größen		Binnenhaft-	-Arbeit ι_A		AA	$\iota_A = -2\sigma_A$	Kohäsionsarbeit K [4]), work of cohesion W_c [11]), work of surface cohesion W_c [9]), tensile work W_z [9])
				-Wärme o_A		$o_A = \iota_A - T\frac{d\iota_A}{dT}$	Total energie of surface cohesion E_c [9]), total tensile energie E_z [9])
		Netz-	-Arbeit β_{AB} [20])		AA, AB	$\beta_{AB} = \sigma_A + \varepsilon_{AB}$ [19]) $= -\frac{\iota_A}{2} + \varepsilon_{AB}$	Benetzungsspannung β [2]), Haftspannung j [7]), Flotationskraft $F (= -\beta_{AB})$ [18]), Grenzflächenadhäsionsspannung, adhesion tension $A_{1,2}$ [12]), free energie of immersion [13])
				-Wärme π_{AB} [19])		$\pi_{AB} = \beta_{AB} - T\frac{d\beta_{AB}}{dT}$ [19])	Benetzungswärme [22]), total immersion energie [13])
		Spreit-	-Arbeit δ_{AB} [20])		AA, AB	$\delta_{AB} = 2\sigma_A + \varepsilon_{AB}$ [20]) $= -\iota_A + \varepsilon_{AB}$ $= \sigma_A + \beta_{AB}$	Zerfließungskoeffizient z [4]), spreading coeffizient S [14]), Ausbreitungsbestreben [15])
				-Wärme τ_{AB} [20])		$\tau_{AB} = \delta_{AB} - T\frac{d\delta_{AB}}{dT}$ [20])	
		Zwischen-flächen-	-Arbeit γ_{AB}		AA, AB, BB	$\gamma_{AB} = \sigma_A + \sigma_B + \varepsilon_{AB} = -\iota_{A/2} - \iota_{B/2} + \varepsilon_{AB}$ $= \sigma_B + \beta_{AB} = \sigma_A + \beta_{BA}$	Oberflächenspannung der Grenzfläche [6]), Grenzflächenspannung $\gamma_{1,2}$ [1]), σ_{AB} [7]), α_{12} [2]), $a_{s(l)}$ [3]), interfacial tension $S_{1\ 2}$ [5]), free interfacial energie [9]), Zwischenflächenspannung [16]) $T_{\text{flüssig/flüssig}}$ [17])
				-Wärme $\varkappa_{AB}$		$\varkappa_{AB} = \gamma_{AB} - T\frac{d\gamma_{AB}}{dT}$	Total interfacial energie E_i [8])
		Verdrängungs-	-Arbeit λ_{ABC} [21])		AA, AC, BB, BC	$\lambda_{ABC} = \sigma_A - \sigma_B + \varepsilon_{AC} - \varepsilon_{BC} = \beta_{AC} - \beta_{BC}$ [21]) $= \sigma_B - \sigma_A + \delta_{AC} - \delta_{BC} = \gamma_{AC} - \gamma_{BC}$ $= \frac{\iota_B}{2} - \frac{\iota_A}{2} + \varepsilon_{AC} - \varepsilon_{BC}$	Es ist keine eigene Bezeichnung gebräuchlich [23])
				-Wärme ν_{ABC} [21])		$\nu_{ABC} = \lambda_{ABC} - T\frac{d\lambda_{ABC}}{dT}$ [21])	

[1]) Die zu dieser Tabelle gehörigen Fußnoten s. S. 605.

Fußnoten zu nebenstehender Tabelle I.

1) International Critical Tables IV, 432ff. New York 1928.
2) Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Physikalisch-Chemische Tabellen, III/1, 200ff., Berlin 1935.
3) W. Haller, Kolloid-Zeitschr. **53**, 247, 1930.
4) G. Bakker, Kapillarität und Oberflächenspannung, im Handb. d. Exp.-Physik VI, Leipzig 1928.
5) F. E. Bartell u. L. S. Bartell, Journ. Amer. Chem. Soc. **56**, 2205, 1934.
6) W. P. Berdennikow, Sowj. Phys. **4**, 405, 1933.
7) H. Freundlich, Kapillarchemie. 4. Aufl., Bd. I., 137ff., Leipzig 1930.
8) A. Sellerio, Physik. Zeitsch. **34**, 180, 1933.
9) W. D. Harkins u. Y. C. Cheng, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 35, 1921.
10) W. D. Harkins, F. E. Brown u. E. C. H. Davies, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 354, 1917.
11) F. E. Bartell u. H. J. Osterhof, Zeitschr. physik. Chem. (A) **130**, 715, 1927.
12) F. E. Bartell u. E. G. Almy, Journ. phys. Chem. **36**, 985, 1932.
13) W. D. Harkins u. R. Dahlstrom, Ind. engin. Chem. **22**, 897, 1930.
14) W. D. Harkins u. A. Feldman, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2665, 1922.
15) Chem. Zentralbl. I, 1986 (Z. 2 v. u.), 1935.
16) Chem. Zentralbl. I, 1834 (Z. 18 v. u.), 1935.
17) J. W. Wark, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **173**, 265, 1935.
18) P. Rehbinder u. Mitarbeiter, Kolloid-Zeitschr. **65**, 268, 1933; **66**, 40, 212, 1934; **68**, 82, 1934.
19) Betrifft Benetzung von B durch A; falls A durch B benetzt wird, gilt $\beta_{AB} = \sigma_B + \varepsilon_{AB} < 0$ und Entsprechendes für π_{BA}.
20) Betrifft Spreiten von A auf B; falls B auf A spreitet, gilt $\delta_{BA} = 2\,\sigma_B + \varepsilon_{AB} < 0$ und Entsprechendes für τ_{BA}.
21) Betrifft Verdrängungsvorgänge, welche wie Benetzungen verlaufen, also etwa Verdrängung in Kapillaren; die gegenseitige Verdrängung gespreiteter Flüssigkeitsfilme würde nicht durch die Differenz $\beta_{AC} - \beta_{BC}$, sondern u. U. durch $\delta_{AC} - \delta_{BC}$ beschrieben werden.
22) A. Dupré, Theorie mécanique de la chaleur, Paris 1869; Lord Rayleigh, Philos. Mag. (5) **30**, 462 (1890); W. B. Hardy, Proc. Royal Soc., London 86a, 610 (1912).
23) Über „Benetzungswärmen und anstrichtechnische Probleme", siehe z. B. Diss. H. Geret, Technische Hochschule, Zürich 1931.

solcher gedrängter Überblick über die unabhängigen Grundgrößen der Phasengrenzenergien, über die wichtigsten von diesen abhängenden Größen, über die Bedeutung ihrer Wertbereiche für Vorgänge und Gleichgewichte und über die zwischen ihnen bestehenden thermodynamischen und empirischen Beziehungen an Hand einiger Schaubilder und Tafeln gegeben werden. Die Darstellung soll sich auf das für einfache Mehrphasensysteme aus reinen Phasen wesentlich Erscheinende beschränken; insbesondere würde das große einschlägige Gebiet der Lösungen eine besondere Behandlung erfordern.

B. Zur Definition der Phasengrenzenenergien.

Für zwei kondensierte reine Phasen, die aus den Molekülarten A bzw. B bestehen, sind drei Arten von Kräften zu unterscheiden: Kräfte zwischen gleichartigen Molekülen A und A bzw. B und B, und Kräfte zwischen den Molekülen A und B. Hinsichtlich des Phaseninnern bedingen die beiden ersten Kraftarten vor allem den Zusammenhalt jeder reinen Phase für sich allein, während Kräfte zwischen den Molekeln A und B in ihrer stärksten Auswirkung zu stöchiometrischen Assoziationsverbindungen und bei geringerer Stärke zu mehr oder weniger ausgeprägtem gegenseitigen Lösungsvermögen führen.

In bezug auf die hier interessierenden Phasengrenzen der reinen Phasen A bzw. B äußern sich Kräfte AA und BB bekanntlich z. B. in Form der Oberflächenarbeiten σ_A und σ_B. Andererseits kommen Kräfte AB, auch wenn sie, wie das in der Folge vorausgesetzt wird, selbst zur gegenseitigen Lösung nicht mehr ausreichen, in einer stets vorhandenen endlichen Anhaftarbeit ε_{AB} zum Ausdruck, die beim Berühren der schon ausgebildeten, vollkommen reinen, stabilen Oberflächen der zwei reinen, gegenseitig „völlig unlöslich" angenommenen Phasen A und B auftritt.

Diese beiden Energiearten σ und ε sind als Grundgrößen in der Tabelle I an die Spitze gestellt; anschließend sind die bekannten, daraus thermodynamisch ableitbaren und experimentell auftretenden[1]) Größen, die „abgeleiteten"

1) Einige willkürlich ausgewählte Beispiele von praktischen Fällen, in denen u. a. starke oder schwache Anhaftung (Benetzungsfähigkeit) in der Natur oder in der heutigen Technik vorkommt bzw. erwünscht wäre:

1. Starke Anhaftung, gute Benetzung: Bodenfeuchtigkeit, Stofftransport in biologischen Grenzschichten durch Spreitgeschwindigkeit (s. T. H. van den Honert, Proc. Acad. Amst. **35**, 1104, 1932), Mitwirkung beim Wasserhub im Pflanzenstengel, Klebmittel, Kitte, Lacke, Anstreichfarben, Schmiermittel, Netz- und Waschmittel, saugkräftige Schwämme, „Fensterleder", Gelatineeinlagen für Gasmaskenfenster, für Brillengläser, Tücher zum „Abtrocknen", „Fettschreibstifte" für trocknes (und feuchtes) Glas.
2. Schwache Anhaftung, geringe Benetzung: Gefieder der Wasservögel, Trockenwolle, Bitumenbelag von Straßen, paraffinierte Papierbecher, Schiwachs zum Gleiten, Flotationsmittel, Schutzanstriche von Luftschiffen und Flugzeugen gegen zu starkes Anhaften von Wasser und frühzeitiges Ansetzen von Tau oder Eiskriställchen, Satinierlack.

Grenzflächenarbeiten und -wärmen aufgenommen. Einige zu diesen Definitionen gehörende Erläuterungen werden im späteren Text gegeben[1]). Die in Tabelle I angeführten Phasengrenzenergien sind stets auf 1 cm² Grenzfläche bezogene, dem System zugeführte Arbeiten und Wärmen; die auf anderen Gebieten meist übliche Umrechnung auf molare Größen ist, wie später[2]) ausgeführt wird, hier nur näherungsweise möglich.

Statt der zahlreichen, bisher gebräuchlichen, uneinheitlichen und daher für einen einheitlichen Gesamtüberblick wohl nicht immer zweckmäßigen Bezeichnungen sind hier für die verschiedenen Energiegrößen z.T. kurze Namen gewählt und in Spalte 3 der Tabelle I angegeben, die nach Möglichkeit das Ziel des gemeinten Vorganges kennzeichnen sollen. Die Bezeichnungen „Anhaft"- und „Binnenhaft"-Arbeit (entsprechend „Binnendruck") dürften als Übersetzungen für Adhäsions- und Kohäsionsarbeit verwendbar sein (allgemein „Haft"-Arbeit); „Netz"-Arbeit ist der guten, technisch gebräuchlichen Bezeichnung „Netzmittel" entlehnt, während „Spreit"-Arbeit und „Zwischenflächen"-Arbeit die Übersetzungen der entsprechenden englischen Bezeichnungen darstellen.

Gemäß der wesentlichen Verschiedenheit dieser Energien sind auch stets verschiedene griechische Buchstaben für sie verwendet worden, deren Indizes die beteiligten kondensierten Phasen kennzeichnen. In Spalte 2, Tabelle I, ist der jeweils betrachtete Vorgang an Hand von Phasensymbolen[3]) verdeutlicht worden, während in Spalte 7 einige thermodynamische Beziehungen angegeben sind.

Bei Bedarf kann man die Kraftwirkungen parallel zu den Phasengrenzflächen als die entsprechenden „Spannungen" (z.B. Oberflächenspannung in dyn/cm) und die senkrecht zu den Flächen, nur über molekulare Strecken auftretenden starken Wirkungen als „Kräfte" (z.B. Anhaftkraft in kg/cm²) bezeichnen.

1) Einige Verweise auf einschlägiges Schrifttum finden sich in folgendem Text sowie in den darin angeführten Arbeiten. Hierbei konnte keine Vollständigkeit angestrebt werden.

2) S. Kap. C.

3) Unter Verwendung der Phasensymbole aus: E. Lange, Zeitschr. f. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 655, 1934.

Wenn auch in dieser Tabelle die verschiedenen Energien zunächst nur auf Systeme aus reinen, gegenseitig unlöslichen, elektroneutralen Phasen bezogen werden, bei welchen auch keine stöchiometrischen Molekülumsetzungen stattfinden, so können sie natürlich gegebenenfalls sinngemäß auf verwickeltere, auch nicht-elektroneutrale Systeme aus Mischphasen,

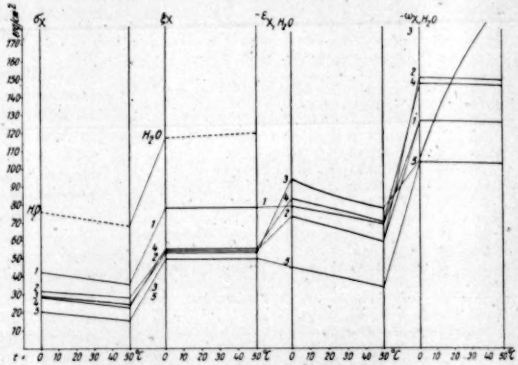


Fig. 1. Größe und Temperaturabhängigkeit von σ_X, ξ_X, $-\varepsilon_{X,H_2O}$ und $-\omega_{X,H_2O}$ einiger Systeme $\boxed{X}$ bzw. $\boxed{H_2O}\boxed{X}$ mit den organischen Flüssigkeiten X, nach W. D. Harkins und Y. C. Cheng. Die einzelnen Kurven beziehen sich auf Systeme aus H_2O und folgenden Flüssigkeiten X: 1. Äthylenbromid, 2. Paraffin, flüssig, 3. Heptaldehyd, 4. Äthylkarbonat, 5. Hexan.

mit und ohne Ausbildung von Filmen, übertragen werden.

In Fig. 1 sind zur Veranschaulichung der Größen der hier behandelten Energien als Beispiele einige Zahlenwerte für $\sigma, \xi, \varepsilon, \omega$ in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen, die von Harkins und Cheng bestimmt worden sind[1]). Die Temperaturkoeffizienten der Arbeitsgrößen, $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ und $\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}$, sind negativ und oft annähernd temperaturunabhängig. Die Werte für die Wärmen ξ, ω, welche die der entsprechenden Arbeiten σ, ε zahlenmäßig übertreffen, zeigen sich annähernd unabhängig von der Temperatur und stellen daher offenbar ein besonders kennzeichnendes Maß für die bei der Oberflächenbildung bzw. beim Anhaftvorgang wirkenden Kräfte AA bzw. AB dar. Aus Fig. 1 geht weiterhin hervor, daß aus der nach Zahlenwerten abgestuften Reihenfolge der σ-Werte keineswegs auf eine gleiche Reihenfolge der übrigen drei Größen ξ, ε, ω geschlossen werden darf.

1) W. D. Harkins u. Y. C. Cheng, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 35, 1921.

C. Zusammenhang der Grundgrößen σ und ε mit den entsprechenden chemischen Potentialen.

Naturgemäß sind die genannten Grundgrößen σ und ε und daher auch die aus ihnen abgeleiteten experimentellen Größen als Folgen noch einfacherer thermodynamischer Molekül-eigenschaften aufzufassen, als welche hier die auf das Phaseninnere und auf die Phasenober- und Zwischenflächen bezogenen chemischen Potentiale ${}_i\mu$ bzw. ${}_0\mu$ und ${}_d\mu$ der Phasenbestandteile zu gelten haben.

1. Oberflächenarbeit σ.

Die einfachste Grenzflächenenergie, die Oberflächenarbeit σ_A, ergibt sich bekanntlich daraus, daß das Kraftfeld eines Moleküls an der Oberfläche einer reinen Phase A teilweise, und zwar nach dem angrenzenden Vakuum oder Dampfraum zu, nicht abgesättigt ist. Man kann dies thermodynamisch so ausdrücken, daß man annimmt, in der Oberflächenschicht von 1 cm² Fläche und x cm Dicke seien ${}_0\Gamma_A$ Mole des Stoffes A vorhanden, die sich auf einem, verglichen mit dem inneren chemischen Potential ${}_i\mu_A$, höheren Durchschnittspotential ${}_0\mu_A$ befinden:

$$ {}_0\mu_A > {}_i\mu_A . \qquad (1) $$

Demnach wäre die für die Bildung von 1 cm² neuer Oberfläche stets aufzuwendende Arbeit

$$ \sigma_A = {}_0\Gamma_A ({}_0\mu_A - {}_i\mu_A) > 0 . \qquad (2) $$

Am einfachsten wird eine Überschlagsrechnung, wenn man annimmt, daß diese anormale Schicht von der Dicke x gerade eine einmolekulare Oberflächenschicht darstellt. Wird dann auch hier unverändertes Molvolumen, Kugelsymmetrie der Flüssigkeitsmolekeln (Molgewicht M und Dichte d) angenommen, dann ist[1])

$$ {}_0\Gamma_A = \frac{d^{2/3}}{M^{2/3} \cdot N^{2/3}} \text{Mol} . \qquad (3) $$

So folgt z. B. für Tetrachlorkohlenstoff bei 30° C aus dem Wert für $\sigma_{CCl_4} = 26{,}7$ erg/cm² eine molare Potentialdifferenz ${}_0\mu_A - {}_i\mu_A$ von 49 Millivolt oder 1,1 kcal. Für Quecksilber mit $\sigma_{Hg} = 476$ erg/cm² wäre der entsprechende Wert 252 Millivolt oder 5,8 kcal, was in einer Oberflächenschicht von atomarer Dicke einer mit der theoretischen Zerreißfestigkeit zusammenhängenden Feldstärke von größenordnungsmäßig 10^7 Volt/cm entspricht.

Das Vorhandensein einer solchen, immerhin beachtenswerten Energiedifferenz[1]) ist aber durchaus mit dem Gleichgewichtszustand einer unveränderten Flüssigkeitsoberfläche verträglich, da ja ein in der Oberfläche sitzendes Molekül nur dann durch einen Übergang ins Phaseninnere auf das niedrigere Potential ${}_i\mu_A$ absinken könnte, wenn gleichzeitig ein anderes Molekül unter Aufwendung desselben Arbeitsbetrages aus dem Phaseninnern in die Oberflächenschicht gehoben wird. Geht demnach ein Molekül aus dem gesättigten Dampf einer Flüssigkeit, für welchen ${}_d\mu_A = {}_i\mu_A$ ist, in die Oberfläche der Flüssigkeit, so wird trotz des höheren Oberflächenpotentials ${}_0\mu_A > {}_d\mu_A$ insgesamt keine Arbeit geleistet, da nunmehr gleichzeitig ein anderes Molekül der Oberflächenschicht ins Phaseninnere treten kann.

In bezug darauf, daß für einen solchen beliebig oft wiederholbaren Kondensationsvorgang nicht die Werte ${}_0\mu_A$, sondern die Durchschnitts-μ-Werte des Innern der beiden Phasen ${}_i\mu_A$ und ${}_d\mu_A$ maßgebend sind, besteht Ähnlichkeit mit dem „wiederholbaren" Anlagerungsvorgang beim Aufbau einer festen Phase, wie die von Kossel[2]) und von Stransky[3]) stammenden genaueren Durchrechnungen — statt der für Flüssigkeiten geltenden mehr summarischen Betrachtungen — gezeigt haben.

2. Anhaftarbeit ε.

Bevor der Zusammenhang der Anhaftarbeit ε_{AB} eines aus zwei gegenseitig unlöslichen Phasen A und B bestehenden Zweiphasensystems I/II mit den betreffenden μ-Werten gestreift werde, möge zunächst die Unlöslichkeitsbedingung thermodynamisch angegeben werden. Bezeichnet man, da streng genommen eine vollkommene Unlöslichkeit gar nicht denkbar ist, jene Grenzlöslichkeit, unterhalb deren man praktisch von „Unlöslichkeit" von B in A oder von A in B sprechen kann, mit ${}_I c_B$ bzw. ${}_{II} c_A$ (größenordnungsmäßig vielleicht 10^{-10} Mol/Liter), und stellen ${}_I\mu_B$ bzw. ${}_{II}\mu_A$ die hypothetischen

1) Dem allgemeinen Bestreben nach Einstellung eines möglichst niedrigen Energieinhaltes folgend, wird sich allerdings an der Oberfläche, vor allem bei nicht kugelsymmetrischen und bei leicht polarisierbaren Molekülen, ein etwas anderer Γ-Wert als der oben berechnete einstellen, z. B. durch flache Anordnung oder Deformation der Moleküle in der Oberflächenschicht. Vielleicht ist zum Teil daher die molare Oberflächenwärme erheblich kleiner als der nach der allerdings elementaren Stefanschen Regel zu erwartende halbe Wert der molaren Verdampfungswärme. — Wegen weiterer thermodynamischer Aussagen über die Phasengrenzenergien vgl. G. Bakker, Handb. d. Exp.-Phys. VI.

1) Dieser erheblichen „chemischen" Feldstärke in der Oberflächenschicht entspricht die ähnlich groß anzunehmende „elektrische" Feldstärke der für die Anordnung von Ionen und Dipolen elektrochemisch bedeutsamen Oberflächenschichtpotentiale χ. Siehe Abh. von E. Lange, im Handb. d. Exp.-Phys. Bd. XII, **2**, S. 269ff.

2) W. Kossel in: Quantentheorie und Chemie, Leipziger Vorträge S. 1, 1928.

3) J. Stransky, Zeitschr. f. physik. Chem. **138**, 259, 1928.

Normalpotentiale für die praktisch unlöslichen Fremdmoleküle dar, so liegt diese gegenseitige Unlöslichkeit dann vor, wenn unter Zugrundelegung der betreffenden, für jede beteiligte Einzelphase kennzeichnenden μ-Werte gilt:

$$\left.\begin{aligned} {}_{1}\mu_A - {}_{11}\mu_A &\leqq RT \ln {}_{11}c_A < 0; \\ {}_{11}\mu_B - {}_{1}\mu_B &\leqq RT \ln {}_{1}c_B < 0. \end{aligned}\right| \quad (4)$$

Für ein solches System läßt sich nun auch die Anhaftarbeit ε_{AB} auf entsprechende chemische Potentiale zurückführen. ${}_{z}\Gamma_A$ und ${}_{z}\Gamma_B$ mögen die Zahlen der Mole A und B angeben, die sich in 1 cm² der Zwischenflächenschicht zwischen den Phasen A und B auf einem anderen Durchschnittspotential ${}_{z}\mu_A$, ${}_{z}\mu_B$ als im Phaseninnern befinden. Da ein Molekül A dann, wenn es vollkommen von B-Molekülen umgeben wäre, wegen seiner Unlöslichkeit in B wesentlich weniger abgesättigt sein muß als in einer ausschließlich aus A-Molekülen bestehenden Umgebung, so wird sich verständlicherweise ein solches Molekül A in der Zwischenfläche des Systems AB, wo es teilweise von A- und teilweise von B-Molekülen umgeben ist, in einem mittleren Absättigungszustand befinden; d. h.

$${}_{11}\mu_A \geq {}_{z}\mu_A \geq {}_{1}\mu_A; \quad {}_{1}\mu_B \geq {}_{z}\mu_B \geq {}_{11}\mu_B, \quad (5)$$

wobei durch die entsprechenden Normalpotentiale Konzentrationseinflüsse ausgeschaltet gedacht sind.

Wahrscheinlich ist ferner dieses Molekül in der Zwischenfläche wegen der – wenn auch geringen – Mitwirkung der Kräfte AB auch auf einem niedrigeren Potential als in seiner eigenen Oberfläche, d. h.

$${}_{z}\mu_A < {}_{0}\mu_A; \quad {}_{z}\mu_B < {}_{0}\mu_B. \quad (6)$$

Insgesamt gilt also wohl

$${}_{1}\mu_A < {}_{z}\mu_A < {}_{0}\mu_A < {}_{11}\mu_A \quad (7\,a)$$

und

$${}_{11}\mu_B < {}_{z}\mu_B < {}_{0}\mu_B < {}_{1}\mu_B. \quad (7\,b)$$

Wird nun zunächst näherungsweise ${}_{z}\Gamma_A \sim {}_{0}\Gamma_A$ und ${}_{z}\Gamma_B \sim {}_{0}\Gamma_B$ angenommen, dann folgt für die Anhaftung

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_{AB} &= {}_{z}\Gamma_A({}_{z}\mu_A - {}_{0}\mu_A) + {}_{z}\Gamma_B({}_{z}\mu_B - {}_{0}\mu_B) \\ &\sim {}_{0}\Gamma_A({}_{z}\mu_A - {}_{0}\mu_A) + {}_{0}\Gamma_B({}_{z}\mu_B - {}_{0}\mu_B) < 0. \end{aligned}\right| \quad (8)$$

Etwaige Konzentrationseinflüsse fallen wegen ${}_{0}\Gamma_A \sim {}_{z}\Gamma_A$ bei dieser Differenzbildung wohl weitgehend heraus. Hiernach wird also die Anhaftung stets freiwillig vor sich gehen, d. h. stets $\varepsilon < 0$ sein.

Bei genauerer Betrachtung ist mit zu berücksichtigen, daß u. U. beim Anhaften eine verhältnismäßig geringe Anzahl von Molekülen zusätzlich aus dem Innern in die Zwischenfläche übergeht oder umgekehrt, d. h. daß

$${}_{z}\Gamma_A \neq {}_{0}\Gamma_A; \quad {}_{z}\Gamma_B \neq {}_{0}\Gamma_B \quad (9)$$

ist. Wird außerdem noch die Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Potentiale durch Verwendung der μ-Werte berücksichtigt, so folgt

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_{AB} = {}& {}_{0}\Gamma_A({}_{z}\mu_A - {}_{0}\mu_A) + {}_{0}\Gamma_B({}_{z}\mu_B - {}_{0}\mu_B) \\ &+ ({}_{z}\Gamma_A - {}_{0}\Gamma_A)({}_{z}\mu_A - {}_{1}\mu_A) \\ &+ ({}_{z}\Gamma_B - {}_{0}\Gamma_B)({}_{z}\mu_B - {}_{11}\mu_B). \end{aligned}\right| \quad (10)$$

Die Aussage $\varepsilon_{AB} < 0$ bleibt auch hiernach bestehen. Nach einer einfachen Umformung erhält man eine andere, auch für die spätere Besprechung von γ_{AB} zweckmäßige Form

$$\left.\begin{aligned} -\varepsilon_{AB} = {}& -{}_{0}\Gamma_A({}_{0}\mu_A - {}_{1}\mu_A) - {}_{0}\Gamma_B({}_{0}\mu_B - {}_{11}\mu_B) \\ &+ {}_{z}\Gamma_A({}_{z}\mu_A - {}_{1}\mu_A) + {}_{z}\Gamma_B({}_{z}\mu_B - {}_{11}\mu_B). \end{aligned}\right| \quad (11)$$

Hieraus, sowie aus (2) und (5) folgt

$$\left.\begin{aligned} -\varepsilon_{AB} &= \sigma_A + \sigma_B - {}_{z}\Gamma_A({}_{z}\mu_A - {}_{1}\mu_A) \\ &\quad - {}_{z}\Gamma_B({}_{z}\mu_B - {}_{11}\mu_B) < \sigma_A + \sigma_B, \end{aligned}\right| \quad (12)$$

d. h. bei Unlöslichkeit muß $-\varepsilon_{AB}$ sicher kleiner als $(\sigma_A + \sigma_B)$ sein.

Als allgemeine Funktionsaussage ergibt sich aus dieser Zurückführung von σ und ε auf die betreffenden μ-Werte, daß σ und ε natürlich als Funktionen der Phasen A, B bzw. des Systems AB zu betrachten sind, nämlich

$$\sigma_A = f(A); \quad \sigma_B = f'(B); \quad \varepsilon_{AB} = f''(A, B). \quad (13)$$

Bei Kenntnis der Zahlenwerte von σ_A und σ_B allein ist aber im allgemeinen nicht etwa bereits der Zahlenwert für ε_{AB} festgelegt, also

$$\varepsilon_{AB} \neq f'''(\sigma_A, \sigma_B). \quad (14)$$

Diese Unabhängigkeit ließe sich auch an Hand von Zahlenwerten für σ_A, σ_B und ε_{AB} belegen, allerdings meist nur für etwas kompliziertere Mehrphasensysteme, bei welchen keine vollkommene Unlöslichkeit vorliegt.

D. Die Wertbereiche der abgeleiteten Phasengrenzenergien einiger einfacher Mehrphasensysteme aus reinen Phasen und ihre Bedeutung.

Die aus den Grundgrößen σ und ε abgeleiteten Phasengrenzenergien haben in den verschiedenen im folgenden behandelten einfachen Mehrphasensystemen je nach ihrem Wertbereich und nach den herrschenden Versuchsbedingungen verschiedenartige Erscheinungen zur Folge. So kann es entweder in irreversiblen Vorgängen zu einem vollkommenen oder nur zu einem teilweisen

Verschwinden von manchen Phasengrenzen kommen; im letzteren Fall stellt sich dann ein reversibler Gleichgewichtszustand zwischen den Phasengrenzkräften unter Ausbildung bestimmter, durch diese beteiligten Phasengrenzenergien festgelegter[1]) Randwinkel zwischen den Phasengrenzen ein. Diese verschiedenartigen Erscheinungen werden im folgenden für einige einfache, aus reinen, gegenseitig unlöslich angenommenen Phasen zusammengesetzte Mehrphasensysteme besprochen. Dabei ist um so mehr mit Abweichungen von der vorausgesetzten Unlöslichkeit zu rechnen, je größer die in Betracht kommenden Anhaftarbeiten ε_{AB} gegenüber den zugehörigen Oberflächenarbeiten σ_A und σ_B sind, d. h. je stärker die Kräfte AB im Vergleich mit den Kräften AA und BB werden.

1. System $\boxed{\underline{A}\,|\,\underline{B}}$.

Für das am einfachsten zu überblickende System $\boxed{\underline{A}\,|\,\underline{B}}$ aus einer flüssigen Phase A und einer darin unlöslichen festen Phase B sind, wie Fig. 2 zeigt, je nach dem Größenverhältnis von σ_A zu ε_{AB} verschiedene Fälle zu unterscheiden, die sich qualitativ verschieden auswirken können. Die auf annahmefreiem Wege nicht bestimmbare Oberflächenarbeit σ_B der festen Phase B kann außer Betracht bleiben[2]). Ein Wertbereich $\varepsilon_{AB} > 0$ braucht nach (8) bei Beschränkung auf gewöhnliche, elektroneutrale Systeme nicht in Betracht gezogen zu werden.

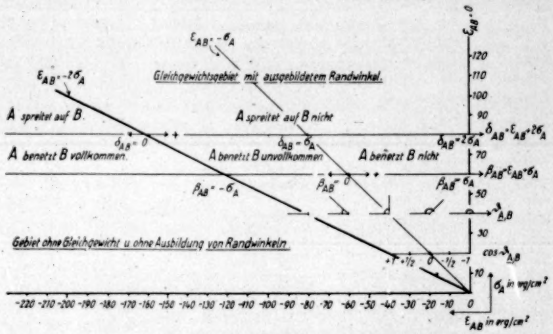


Fig. 2. Wertbereiche von $\sigma_A : \varepsilon_{AB}$ und der abgeleiteten Phasengrenzenenergien des Systems $\boxed{\underline{A}\,|\,\underline{B}}$.

In bezug auf die möglichen irreversiblen Vorgänge sind die drei Gebiete $0 < -\varepsilon_{AB} < \sigma_A$, $\sigma_A < -\varepsilon_{AB} < 2\,\sigma_A$ und $2\,\sigma_A < -\varepsilon_{AB}$ unterschieden. Im ersten Sektor der Fig. 2 liegen die Systeme, bei welchen die Flüssigkeit A, wie man, vielleicht nicht besonders treffend, sagt, eine ebene Oberfläche B „nicht benetzt"; hier würde also eine Flüssigkeit A in einen kapillaren, z. B. röhrenförmigen Hohlraum der festen Phase B nicht freiwillig, sondern nur unter Aufwand der Netzarbeit $\beta_{AB} = \sigma_A + \varepsilon_{AB} > 0$ eindringen. Dagegen würde diese Benetzung des Hohlraumes bei Systemen, die zum zweiten Sektor gehören, wo $\sigma_A < -\varepsilon_{AB} < 2\,\sigma_A$, freiwillig erfolgen, wofür man sagt: „A benetzt B", wenn auch „unvollkommen". Sofern schließlich, wie bei Systemen des dritten Sektors, wegen $2\,\sigma_A < -\varepsilon_{AB}$ nicht nur $\beta < 0$, sondern auch $\delta < 0$ ist, kommt es zum freiwilligen, „vollkommenen Benetzen" sogar einer ebenen Oberfläche von B durch die Flüssigkeit A, d. h. zum „Spreiten".

1) Die Unabhängigkeit der Größe (nicht aber der Möglichkeit des Auftretens) dieser Randwinkel von anderen Kräften außer von σ und ε stellt den Inhalt des sog. „Gesetzes von der Konstanz des Randwinkels" dar.

2) Bekanntlich bereitet die experimentelle Bestimmung der Oberflächenarbeit fester Körper einige thermodynamisch verständliche Schwierigkeiten. W. D. Kusnezow, N. A. Bessonow und W. M. Kudojawzewa (Zeitschr. f. Phys. 42, 302, 1927; **44**, 226, 1927; **52**, 420, 1928) bestimmten diejenige Arbeit, die beim Zerteilen eines massiven festen Körpers B durch Spaltung, Bohrung usw. in kleinere Teilchen aufgewendet werden muß. Aber selbst für den Fall, daß die Größe der so neugebildeten Oberfläche einer genauen Bestimmung zugänglich ist, wäre damit die Oberflächenarbeit σ_B noch nicht gegeben; ein Teil der aufgewendeten Arbeit wird immer als Reibungswärme und für die freie Energie innerer struktureller Verformungen verlorengehen. Die Experimente wurden meistens zu Vergleichszwecken gemacht; s. auch P. Rehbinder, Zeitschr. f. Phys. **72**, 191, 1931; P. Rehbinder u. N. Kalinowskaja, Sowj. Phys. **4**, 365, 1933.

Unabhängig von solchen Reibungsfehlern sind Versuche, bei denen der zu untersuchende feste Körper B einmal in kompakter Form und ein zweites Mal als Pulver gleicher Gewichtsmenge und in gleichen Mengen Lösungsmittel aufgelöst und die Differenz der irreversiblen Lösungswärme bestimmt wurde. Aber auch hier bestehen Schwierigkeiten, denn diese Wärmedifferenz gibt nicht ohne weiteres die gesuchte Oberflächenwärme ξ_B, sondern unterscheidet sich von dieser möglicherweise noch durch die zu etwaigen Änderungen der inneren Kristallstruktur gehörenden irreversiblen Wärmen. (S. G. Lipsett, F. M. G. Johnson und O. Maass, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 925, 1927; **49**, 1940, 1927; **50**, 2701, 1928.

In Systemen, deren σ- und ε-Werte im Wertbereich

$$0 < -\varepsilon_{AB} < 2\,\sigma_A$$

liegen, wird sich, sofern außer den Phasengrenzenergien keine anderen Energien (z. B. Schwerkraft) mitwirken und sofern die Oberfläche des festen Körpers keine idealen Spitzen und Kanten (von atomarer Ausdehnung), sondern, wenigstens bei entsprechender Vergrößerung betrachtet, nur ebene oder stetig gekrümmte Flächen enthält, stets ein Gleichgewicht einstellen, indem sich eine Berührungslinie zwischen den Phasen A und B und dem Vakuum mit bestimmtem Randwinkel ϑ zwischen den Phasengrenzen ausbildet. Die Größe des innerhalb der flüssigen Phase A gemessenen Randwinkels ϑ_{AB} ist allein durch die betreffenden Phasengrenzenergien festgelegt und läßt sich nach der Beziehung von Young[1])

$$\left.\begin{aligned} -\sigma_A \cdot \cos\vartheta_{AB} &= \beta_{AB} = \varepsilon_{AB} + \sigma_A \\ \text{oder} \qquad \cos\vartheta_{AB} &= \frac{-\varepsilon_{AB}}{\sigma_A} - 1 \end{aligned}\right| \quad (15)$$

berechnen; aus experimentell meßbaren σ- und ϑ-Werten ergibt sich damit die Bestimmungsmöglichkeit für β_{AB} (und δ_{AB} im Gebiet $0 < \delta_{AB} < 2\,\sigma_A$). Wie in Fig. 2 dargestellt, folgt aus (15) für den Bereich $0 < -\varepsilon_{AB} < \sigma_A$ der Winkelbereich $90° < \vartheta_{AB} < 180°$ und für $\sigma_A < -\varepsilon_{AB} < 2\,\sigma_A$ das Gebiet $0 < \vartheta_{AB} < 90°$. An welchen Stellen der Oberfläche der festen Phase B die Phasengrenzlinie verläuft, wo sich also dieser Randwinkel ausbildet und welche Gestalt damit das Zweiphasensystem annimmt, hängt von der Form der festen Oberfläche[1]) und von dem Volumen V_A und V_B der beiden Phasen ab und ergibt sich nach der Theorie der freien Flüssigkeitsoberflächen aus der Forderung, daß an jedem Punkt der beweglichen Oberflächen Gleichgewicht zwischen den herrschenden Kräften bestehen muß[2]).

In Fig. 3 sind diese dem Energieminimum entsprechenden Gleichgewichtslagen für eine Reihe von einfachen Systemen in den drei Wertbereichen von σ und ε dargestellt; in den Fällen 1–6 sollen voraussetzungsgemäß keine anderen Kräfte (z. B. Schwere) als σ und ε wirksam sein, so daß hier alle vorkommenden freien Flüssigkeitsoberflächen die Gestalt einer Kugelkalotte

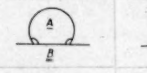
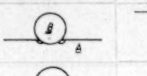
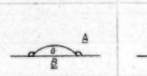
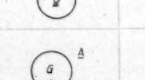
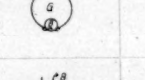
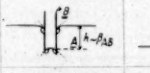
		$0 < -\varepsilon_{AB} < \sigma_A$ $90° < \vartheta_{AB} < 180°$	$\sigma_A < -\varepsilon_{AB} < 2\sigma_A$ $0 < \vartheta_{AB} < 90°$	$2\sigma_A < -\varepsilon_{AB}$ $(\vartheta_{AB} = 0°)$
1	Flüssigkeitstropfen A auf ebener fester Oberfläche B			
2	Kleine Kugel aus fester Phase B auf ebener Flüssigkeitsoberfläche A			
3	Flüssigkeitstropfen A auf kugelförmiger fester Phase B			
4	Unspezifische Gasblase G auf ebener fester, mit Flüssigkeit A bedeckter Oberfläche B			
5	Kleine unspezifische Gasblase G an kugelförmiger fester Phase B in Flüssigkeit A			
6	Große unspezifische Gasblase G an kleiner (kugelförmiger) fester Phase B in Flüssigkeit A ($\sim$ Flotation)			
7	Schwere als Gegenkraft: Steighöhenmethode, z. Best. von β_{AB} bzw. σ_A			
8	Gasdruck (unspezifisches Gas) als Gegenkraft: Grundlage der Methode Bartell-Osterhof z. Best. von β_{AB} bzw. σ_A			

Fig. 3. Lage von Phasengrenzlinien und Gestalt des Systems $\boxed{A}\boxed{B}$ in Abhängigkeit vom Grundgrößenverhältnis $\sigma_A : \varepsilon_{AB}$, d. h. vom Netzwinkel ϑ_{AB}, sowie von der Oberflächenform von B und vom Volumenverhältnis $V_A : V_B (: V_G)$ (kein Schwereeinfluß).

1) Th. Young, Phil. Trans. S. 65, 1805.

1) Vgl. die zum Teil hier anschließenden Bemerkungen über Kapillarkondensation auf S. 614.

2) S. beispielsweise: G. Bakker, Kapillarität und Oberflächenspannung, in Wien-Harms, Handb. d. Exp.-Phys., Leipzig 1928, S. 71 ff.

annehmen. In den Beispielen 4, 5 und 6 ist die Vakuumphase durch eine unspezifische Gasphase ersetzt. Beispiele 5 und 6 entsprechen im wesentlichen den Voraussetzungen der technisch wichtigen Flotation, wobei als Vereinfachung für die festen Partikelchen Kugelgestalt angenommen ist. In der Praxis der Flotation kommt allerdings erstens noch hinzu, daß die günstigen Wertbereiche von σ_A und ε_{AB} im allgemeinen erst durch geringe Zusätze geeigneter, molekulardispers gelöster Stoffe zur Flüssigkeit A hervorgerufen werden; zweitens ist hier außer den Phasengrenzenergien noch die Mitwirkung einer weiteren Kraft, nämlich der hier in Form des Auftriebes des Systems Luftblase-festes Partikelchen in der Flüssigkeit zu überwindenden Erdschwere, wesentlich. Die Flotation wird unter anderem um so leichter vor sich gehen, je größer δ_{AB} und damit ϑ_{AB} und je größer v_{Luft}/v_B ist; sie wird nicht mehr möglich sein, wenn $\delta \lessapprox 0$ ist[1]).

Im Gegensatz zu den eben besprochenen Erscheinungen, die allein auf der Wirkung von Phasengrenzenergien beruhen, kann es nun bei Mitwirkung anderer Kräfte, wie Schwere oder Gasdruck, zu Abweichungen von den bisher besprochenen, sich selbst einstellenden Gleichgewichtszuständen kommen, sei es nun, daß der Ort, wo sich der Randwinkel ausbildet, und damit die Form des Mehrphasensystems verändert wird, oder daß es überhaupt nicht zur Ausbildung eines Randwinkels kommt. Der in Beispiel 7 von Fig. 3 angenommene Einfluß der Schwere in dem zur experimentellen Bestimmung von β_{AB} und σ_A nach der sog. Steighöhenmethode benutzten Phasensystem äußert sich hier in Form einer Gleichgewichtseinstellung zwischen der Resultante der Netzkraft und dem entgegenwirkenden hydrostatischen Druck der Flüssigkeitssäule von sich entsprechend einstellender Höhe h. Das bekannte Ergebnis für das Gebiet $\delta > 0$:

$$\tfrac{1}{2} \cdot r \cdot h \cdot d = -\beta_{AB} = \sigma_A \cdot \cos \vartheta_{AB}, \qquad (16)$$

in dem r den meist kleinen Halbmesser der Röhre aus dem Stoff B, d die Dichte der Flüssigkeit A und h die nach oben positiv gerechnete Höhe der Flüssigkeitssäule darstellt, gestattet, aus der gemessenen Höhe h nicht nur die Netzarbeit β_{AB}, sondern bei meßbarem Randwinkel ϑ_{AB} auch die Oberflächenarbeit σ_A zu bestimmen. Im System Hg-Glas, wofür $\beta_{Hg,\,\text{Glas}} > 0$ ist, stellt sich bekanntlich eine negative Höhe $h < 0$ ein. Die Anwendung dieser Methode auf Systeme, deren $\delta_{AB} < 0$ ist, so daß sich gar kein endlicher Randwinkel ausbilden kann, führt nach $\sigma_A = \frac{1}{2} r h d$ unmittelbar zu σ_A. Diese letztere Anwendbarkeit betrifft also nur einen Sonderfall, wenn er auch bisweilen im Schrifttum irrtümlich als der eigentliche Anwendungsbereich dieser Methode hingestellt wird.

Das Beispiel 8 endlich zeigt, wie ein zusätzlicher Gasdruck P – ähnlich der Schwerkraft in Beispiel 7 – der Netzkraft β_{AB} einer Flüssigkeit A in einer (waagerecht gedachten) Röhre aus B (Halbmesser r) das Gleichgewicht hält. Hier ist

$$\tfrac{1}{2} r \cdot P = -\beta_{AB} = \sigma_A \cdot \cos \vartheta_{AB}. \qquad (17)$$

Auch hier ergibt die Messung an Systemen mit $\delta_{AB} < 0$ statt β_{AB} unmittelbar σ_A. Da in der Praxis nach Bartell und Osterhof[1]) statt einer einzigen Kapillare eine gepreßte Schicht pulverförmiger fester Phase[2]) B verwendet wird, die man praktisch als ein System von Kapillaren von unbekanntem Halbmesser ansehen darf, kann man die Ergebnisse dieser Relativmessungen[3]) nur nach einer Eichung mit einer Flüssigkeit von bekanntem β_{AB} zur Gewinnung von absoluten β-Werten benutzen.

1) J. W. Wark, Zeitschr. f. physik. Chem. (A) **138**, 265, 1935; daselbst weitere Literatur. — Wo. Ostwald, Koll. Z. **60** (1932), 328; **68** (1934), 103.

1) F. E. Bartell u. H. J. Osterhof, Zeitschr. f. physik. Chem. **130**, 715, 1927; Journ. Phys. Chem. **34**, 1399, 1930; F. E. Bartell u. H. Y. Jennings, Journ. Phys. Chem. **38**, 495, 1934.

2) Daß es sich hierbei unter Umständen um erhebliche Drucke P handeln kann, zeigt eine Überschlagsrechnung: für $\beta = -80$ erg/cm² würde man bei einem für ein feines gepreßtes Pulver nicht unwahrscheinlichen Porenhalbmesser von 0,001 mm nach (17) $P = 1{,}6$ Atm. erhalten. — Bei der technischen Prüfung von Gefäßen auf feine Risse durch Einpressen von Druckluft in die in Wasser eintauchenden Gefäße wären also unter Umständen nicht anwendbare Drucke nötig, um das Durchpressen von Luft durch die benetzten Risse erwarten zu können. Ohne Anwendung von Überdruck und gerade unter Ausnutzung von Netzkräften können diese Risse am Durchsickern von Flüssigkeiten festgestellt werden, wenn diese wie etwa Benzol, schon in geringer Menge am Geruch erkennbar sind.

3) Da die Netzgeschwindigkeit annähernd geradlinig mit β ansteigt (z. B. H. Freundlich, O. Enslin und G. Lindau, Kolloid-Beih. **37**, 242, 1933; siehe auch W. Haller, Kolloid-Zeitschr. **54**, 7, 1931), gibt auch z. B. die Absinkgeschwindigkeit eines auf die Oberfläche einer Flüssigkeit A gelegten trockenen Stoffstückchens (B) ein brauchbares relatives Maß für die Benetzbarkeit dieses Stoffes durch die Flüssigkeit A. In der Technik wird dies zur Prüfung künstlicher Netz- und Waschmittel verwendet. — Dagegen dürfte die in der Technik bisweilen ebenfalls benutzte Messung der Oberflächenarbeit σ_A allein kein so brauchbares Bild von den Netzeigenschaften geben, da letztere nach $\beta_{AB} = \sigma_A + \varepsilon_{AB}$ außer von σ_A auch von ε_{AB}, also immer auch von der jeweiligen festen Phase abhängen. Eher bietet die Methode von Bartell-Osterhof – vielleicht auf dem Umweg über die Verdrängungsarbeiten –, sinngemäß angewandt, gewisse Aussichten. (Forts. der Fußnote auf S. 612.)

2. System $\boxed{A}\boxed{B}$.

Etwas verwickeltere Verhältnisse sind zu erwarten bei Systemen, die aus zwei reinen, ineinander völlig unlöslichen Flüssigkeiten A und B bestehen. Hier ist nämlich außer den bisher zur Erklärung der Erscheinungen ausreichenden Grundgrößen σ_A und ε_{AB} als weitere unabhängige Veränderliche noch die Grundgröße σ_B der nun ebenfalls veränderlichen Oberfläche der Phase B zu berücksichtigen.

Als neue abgeleitete Größen kommen hier hinzu (s. Tabelle I):

1. Die Zwischenflächenarbeit

$$\gamma_{AB} = \varepsilon_{AB} + \sigma_A + \sigma_B \qquad (18)$$

und die ihr entsprechende Wärme $\varkappa_{AB}$;

2. neben der Netzarbeit $\beta_{AB} = \varepsilon_{AB} + \sigma_A$, wenigstens formal, noch die umgekehrte Netzarbeit

$$\beta_{BA} = \varepsilon_{AB} + \sigma_B, \qquad (19)$$

betreffend die Benetzung der fertigen Oberfläche A durch die Flüssigkeit B und

3. außer der Spreitarbeit $\delta_{AB} = \varepsilon_{AB} + 2\,\sigma_A$ noch die umgekehrte Spreitarbeit

$$\delta_{BA} = \varepsilon_{AB} + 2\,\sigma_B. \qquad (20)$$

Über die Zwischenflächenarbeit γ_{AB} kann unter der auch hier vorausgesetzten Unlöslichkeitsbedingung (4) gesagt werden, daß nach (8) wegen $\varepsilon_A < 0$, stets

$$\gamma_{AB} < \sigma_A + \sigma_B \qquad (21)$$

sein muß. Andererseits folgt aus (12):

$$-\varepsilon_{AB} < \sigma_A + \sigma_B,$$

daß dann immer

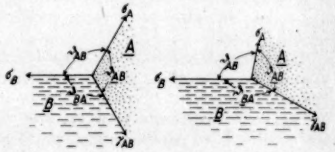
$$\gamma_{AB} > 0. \qquad (22)$$

Die letztere Aussage kann man auf Grund einer Umformung von (12) genauer angeben:

$$\left.\begin{aligned}\gamma_{AB} = \varepsilon_{AB} + \sigma_A + \sigma_B = {}_{\mathrm{I}}\Gamma_A\,({}_{\mathrm{II}}\mu_A - {}_{\mathrm{I}}\mu_A)\\ + {}_{\mathrm{II}}\Gamma_B\,({}_{\mathrm{II}}\mu_B - {}_{\mathrm{II}}\mu_B) > 0\,.\end{aligned}\right| \qquad (23)$$

Hiernach wird also γ_{AB} um so kleiner, je weniger ausgeprägt die Unlöslichkeitsbedingung (4) und die Ungleichung (5) wird. Noch bevor $\gamma_{AB} = 0$ oder < 0 würde, tritt gegenseitige Auflösung von A und B ein.

Mehr noch als beim bisher besprochenen System $\boxed{A}\boxed{B}$ hängen bei diesem Zweiflüssigkeitssystem die möglichen, verschiedenartigen Erscheinungen wesentlich von dem gegenseitigen Verhältnis der Phasengrenzenergien $\sigma_A : \sigma_B : \varepsilon_{AB}$ ab, wobei auch hier zunächst andere Energien ausgeschaltet gedacht seien.



$\sigma_A : \sigma_B : \varepsilon_{AB}$	=	1 : 1 : −1	1 : 2 : −1
$\gamma_{AB} : \sigma_B : \sigma_A$	=	1 : 1 : 1	2 : 2 : 1
ϑ_{AB}	=	120°	104° 29′
$\vartheta_{\underline{A}B}$	=	120°	104° 29′
$\vartheta_{\underline{B}A}$	=	120°	151° 2′

Fig. 4. Beispiele für Gleichgewichtswinkel ϑ_{AB}, $\vartheta_{\underline{A}B}$ und $\vartheta_{\underline{B}A}$ im System $\boxed{A}\boxed{B}$ in Abhängigkeit von runden Verhältnissen für $\sigma_A : \sigma_B : \varepsilon_{AB}$.

Um z. B. die möglichen, verschiedenartigen Netz- und Spreitvorgänge zu kennzeichnen, die auftreten können, wenn zwei gegenseitig unlösliche Flüssigkeitsphasen miteinander in Berührung gebracht werden, seien in der folgenden Tabelle II eine Reihe von wohl leicht verständlichen Fällen unterschieden.

Maßgebend für das Spreiten einer Flüssigkeit A auf der anderen B, d. h. gegebenenfalls für das vollkommene Umhülltwerden der letzteren durch die erstere, ist auch hier, ob sich aus ε_{AB}, σ_A und σ_B für die betreffende Spreitarbeit δ_{AB} oder δ_{BA} ein negatives Vorzeichen ergibt. Dies ist nur in den Fällen 6, 9, 10 der Tabelle II zu erwarten, soweit diese auf Grund der Unlöslichkeitsbedingung (4) überhaupt noch vorkommen können. Mit dem Vorbehalt wohl nicht völliger Unlöslichkeit und dadurch in Wirklichkeit wohl veränderter σ-Werte (s. S. 615) ist dieser Fall angenähert im System A = Oktylalkohol,

---

Im übrigen ist von einem technischen Netz- und Waschmittel nicht nur eine günstige Netzkraft, sondern auch Löslichkeit der Kalziumsalze in Wasser, zwecks Vermeidung von Verlusten durch die Wasserhärte, zu fordern. Andererseits dürfte hierbei eine gewisse Schwerlöslichkeit der Kalziumsalze u. U. auch wieder vorteilhaft sein, weil sonst wieder zuviel Wasser notwendig ist, um nach dem Waschen das Waschmittel selbst von der gereinigten Unterlage wieder zu beseitigen. Manchem Bergsteiger wird wohl die Schwierigkeit bekannt sein, wenn man nach dem Waschen in wenig Gletscherwasser Seife wieder von der Haut entfernen will. Dieser Gesichtspunkt dürfte vielleicht bei der bis heute noch nicht gelungenen Herstellung „künstlicher" Toiletteseife eine Rolle spielen.

Tabelle II. Freiwillige bzw. unfreiwillige Grenzflächenvorgänge im System $\boxed{A}\boxed{B}$, charakterisiert durch die entsprechenden negativen, bzw. positiven Grenzflächenarbeiten β und δ.

Grundvoraussetzungen	$0 < -\varepsilon_{AB} < \sigma_A + \sigma_B$, das heißt $\gamma_{AB} = \varepsilon_{AB} + \sigma_A + \sigma_B > 0$									
Betr. $\sigma_A : \sigma_B$	$\sigma_A = \sigma_B$		$\sigma_A < \sigma_B < 2\sigma_A$				$2\sigma_A < \sigma_B$			
Betr. $\sigma_A : \varepsilon_{AB}, \sigma_B : \varepsilon_{AB}$	1. $0 < -\varepsilon_{AB} < \sigma_A$	2. $\sigma_A < -\varepsilon_{AB} < 2\sigma_A$	3. $0 < -\varepsilon_{AB} < \sigma_A < \sigma_B$	4. $\sigma_A < -\varepsilon_{AB} < \sigma_B < 2\sigma_A$	5. $\sigma_B < -\varepsilon_{AB} < 2\sigma_A$	6. $2\sigma_A < -\varepsilon_{AB} < (\sigma_A + \sigma_B)$	7. $0 < -\varepsilon_{AB} < \sigma_A < \sigma_B$	8. $\sigma_A < -\varepsilon_{AB} < 2\sigma_A < \sigma_B$	9. $2\sigma_A < -\varepsilon_{AB} < \sigma_B$	10. $2\sigma_A < \sigma_B < -\varepsilon_{AB} < (\sigma_A + \sigma_B)$[1]
$\beta_{AB} = \varepsilon_{AB} + \sigma_A =$	+	−	+ + + +	− + + +	− − + +	− − − +	+ + + +	− + + +	− +	−
$\beta_{BA} = \varepsilon_{AB} + \sigma_B =$										
$\delta_{AB} = \varepsilon_{AB} + 2\sigma_A =$	+	+								
$\delta_{BA} = \varepsilon_{AB} + 2\sigma_B =$										
Gültigkeitsbereiche für die 3 Gleichgewichtsbedingungen:	$\sigma_A < \gamma_{AB} + \sigma_B$		$\sigma_A < \gamma_{AB} + \sigma_B$				$\sigma_A < \gamma_{AB} + \sigma_B$			
	$\gamma_{AB} < \sigma_A + \sigma_B$		$\gamma_{AB} < \sigma_A + \sigma_B$				$\gamma_{AB} < \sigma_A + \sigma_B$			
	$\sigma_B < \gamma_{AB} + \sigma_A$		$\sigma_B < \gamma_{AB} + \sigma_A$				$\sigma_B < \gamma_{AB} + \sigma_A$			
	Gleichgewicht mit ausgebildeten Netzwinkeln				A spreitet auf B		Gleichgewicht mit ausgebildeten Netzwinkeln		A spreitet auf B	

[1]) Diese Fälle sind praktisch wohl kaum noch mit der Unlöslichkeitsbedingung vereinbar.

B = Wasser mit $\sigma_A = 28$, $\sigma_B = 73$,

$\varepsilon_{AB} = -92$, $\beta_{AB} = -19$

und

$$\delta_{AB} = -37 \text{ erg/cm}^2$$

verwirklicht.

Dagegen stellt sich auch für ein System $\boxed{A}\boxed{B}$ im Wertbereich $0 < -\varepsilon_{AB} < 2\sigma_A$ bzw. $< 2\sigma_B$, solange also wegen $\delta_{AB} > 0$, $\delta_{BA} > 0$ noch keine der beiden Flüssigkeiten auf der anderen freiwillig spreiten kann, von anderen Kräften unbeeinflußt, ein Gleichgewicht zwischen den Phasengrenzenergien ein. Hierbei bilden sich Netzwinkel ϑ_{AB} (in A gemessen) und ϑ_{BA} (in B gemessen) aus, deren Summe sich von 360° natürlich um den zwischen den freien Oberflächen gemessenen Winkel ϑ_{AB} unterscheidet. Die Größe jedes dieser zwischen 0 und höchstens 180° liegenden Winkel ergibt sich nach der sog. Neumannschen Beziehung[1])

$$\sigma_A : \sigma_B : \gamma_{AB} = \sin\vartheta_{BA} : \sin\vartheta_{AB} : \sin\vartheta_{AB}, \quad (24)$$

wenn, wie in den Fällen 1–5, 7 und 8 der Tabelle II die drei aus dem Kräfteparallelogramm folgenden Ungleichungen

$$\left.\begin{array}{lll} \sigma_A < \gamma_{AB} + \sigma_B & \text{oder} & -\varepsilon_{AB} < 2\sigma_B \\ & \text{oder} & \delta_{BA} > 0 \\ \sigma_B < \gamma_{AB} + \sigma_A & \text{oder} & -\varepsilon_{AB} < 2\sigma_A \\ & \text{oder} & \delta_{AB} > 0 \\ \gamma_{AB} < \sigma_A + \sigma_B & \text{oder} & -\varepsilon_{AB} < 0 \end{array}\right\} \quad (25)$$

dank der jeweils vorausgesetzten Grundgrößen σ_A, σ_B und ε_{AB} erfüllt sind. Zur Berechnung des Winkels ϑ_{AB} haben Frumkin und Mitarbeiter[2]) eine andere Beziehung

$$-\beta_{AB} = \sigma_A \cdot \cos\vartheta_{AB} + \frac{\sigma_A^2 \cdot \sin^2\vartheta_{AB}}{2(\sigma_B + \sigma_A \cdot \cos\vartheta_{AB})} \quad (26)$$

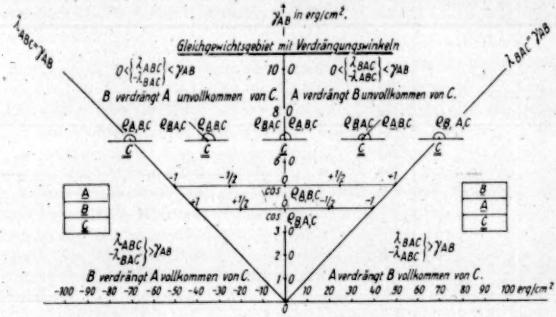
unter gewissen Näherungsannahmen abgeleitet. Für einige runde Verhältnisse von $\sigma_A : \sigma_B : \varepsilon_{AB}$ sind die daraus folgenden Gleichgewichtswinkel in Fig. 4 dargestellt. Auch hier ruft die Mitwirkung anderer Kräfte (Schwere, Druck) Abweichungen von der Gleichgewichtslage (bei unveränderter Netzwinkelgröße), u. U. Verhinderung der Ausbildung der Netzwinkel, hervor.

1) Fr. Neumann, Vorlesungen über die Theorie der Kapillarität, Leipzig 1894.

2) A. Frumkin, A. Gorodetzkaja, B. Kabanow und N. Nekrassow, Sowj. Phys. **1**, 255, 1932.

3. System $\begin{array}{|c|c|}\hline A & B \\ \hline \multicolumn{2}{|c|}{C} \\ \hline \end{array}$.

Nicht nur von theoretischer, sondern auch von praktischer Bedeutung ist ferner ein System aus drei gegenseitig unlöslichen Phasen, welches aus zwei Flüssigkeiten A und B und einer festen Phase C besteht. In Fig. 6 sind



$$\lambda_{BAC} = -\lambda_{ABC} = \beta_{BC} - \beta_{AC}$$
$$(= \gamma_{AB} \cdot \cos \varrho_{\underline{A}BC} = -\gamma_{AB} \cdot \cos \varrho_{\underline{B}AC}\text{, falls } -\gamma_{AB} < \lambda_{ABC} < \gamma_{AB})$$
$$\longleftarrow \beta_{BC} < \beta_{AC} \longrightarrow \quad | \quad \longleftarrow \beta_{AC} < \beta_{BC} \longrightarrow$$

Fig. 5. Wertbereiche für λ_{ABC} und γ_{AB} des Systems $\begin{array}{|c|c|}\hline A & B \\ \hline \multicolumn{2}{|c|}{C} \\ \hline \end{array}$.

die verschiedenen Bereiche für die hier maßgebenden, aus σ_A, σ_B, ε_{AB}, ε_{BC} und ε_{AC} sich ableitenden Größen γ_{AB} und λ_{ABC} dadurch gekennzeichnet, daß auf der Ordinate die Zwischenflächenarbeit $\gamma_{AB} = \sigma_A + \sigma_B + \varepsilon_{AB}$ und auf der Abszisse die beiden Verdrängungsarbeiten, definiert durch

$$\left.\begin{aligned} &\lambda_{ABC} \equiv \beta_{AC} - \beta_{BC} = \sigma_A + \varepsilon_{AC} - \sigma_B - \varepsilon_{BC} \\ &\text{und} \\ &\lambda_{BAC} \equiv -\lambda_{ABC} \equiv \beta_{BC} - \beta_{AC} = \sigma_B + \varepsilon_{BC} \\ &\qquad - \sigma_A - \varepsilon_{AC} \end{aligned}\right| \quad (27)$$

aufgetragen sind. Durch das Vorzeichen von $\lambda_{ABC} = -\lambda_{BAC}$ ist die Richtung der gegenseitigen Verdrängung der beiden Flüssigkeiten bedingt. Man kann sie sich am einfachsten dadurch verwirklicht denken, daß man sich die feste Phase C als eine Kapillare vorstellt, in der, falls $\lambda \neq 0$, ohne die Mitwirkung anderer Kräfte (wie Schwere, hydrostatischer Druck), stets die C weniger stark benetzende Flüssigkeit, z. B. A, vollständig von der anderen B verdrängt wird[1]), wo dann $\beta_{AC} > \beta_{BC}$.

1) Demgemäß lassen sich auch einige Methoden zur Bestimmung von σ und β, wie die Steighöhenmethode oder die Methode nach Bartell-Osterhof, sinngemäß zur Bestimmung von γ und λ verwenden.

Eine völlige Verdrängung der Flüssigkeiten nicht nur aus Kapillaren, sondern auch an ebenen Oberflächen von C tritt bei Systemen ein, deren γ-λ-Werte in den beiden äußeren Sektoren der Fig. 5 liegen. Wenn z. B. $\lambda_{BAC} = -\lambda_{ABC} > \gamma_{AB}$ oder gleichbedeutend damit $\varepsilon_{BC} < \varepsilon_{AC} + \varepsilon_{AB} + 2\sigma_A$ ist, wird eine auf einer ebenen Grenzfläche der festen Phase C anfangs anhaftende Flüssigkeit B durch eine Flüssigkeit A vollkommen abgehoben. Diese Verdrängungserscheinung kann z. B. in einem Dreiphasensystem vorkommen, das aus zwei sich nicht mischenden Flüssigkeiten A und B und einer in ihnen unlöslichen, fein zerteilten festen Phase C besteht. Sofern also $-\lambda_{ABC} > \gamma_{AB}$ ist, werden Teilchen von C, die sich zunächst in der Phase B befinden sollen und in die Zwischenfläche der beiden Flüssigkeiten A und B gelangen, vollkommen in die Flüssigkeit A hineingezogen werden.

Auch hier stellt sich für einen bestimmten Wertbereich $-\lambda_{BAC} < \lambda_{ABC} < \gamma_{AB}$ bei Abwesenheit anderer Kräfte stets ein Gleichgewicht zwischen den betreffenden Phasengrenzarbeiten mit einem in A gemessenen endlichen Verdrängungswinkel $0 < \varrho_{\underline{A}BC} < 180°$ ein, dessen Größe sich nach

$$\left.\begin{aligned} \gamma_{AB} \cdot \cos \varrho_{\underline{A}BC} &= \beta_{BC} - \beta_{AC} = \lambda_{BAC} \\ &= \sigma_B + \varepsilon_{BC} - \sigma_A - \varepsilon_{AC} \end{aligned}\right| \quad (28)$$

berechnet. Ein Beispiel für das bedingungsweise Vorkommen von ϱ ist in Fig. 6 dargestellt, bei welcher eine Flüssigkeit A an die Oberfläche einer festen Phase C angrenzt und ein Tropfen einer zweiten, nicht löslichen Flüssigkeit B an diese Phasengrenze gelangt.

4. System $\begin{array}{|c|c|}\hline \underline{A} & B \\ \hline \multicolumn{2}{|c|}{C} \\ \hline \end{array}$.

In einem aus drei reinen, gegenseitig unlöslichen Flüssigkeiten A, B und C bestehenden Mehrphasensystem sind wegen der Veränderlichkeit dreier Oberflächen, mit den Werten σ_A, σ_B und σ_C, und dreier Zwischenflächen, gekennzeichnet durch die Anhaftarbeiten ε_{AB}, ε_{AC} und ε_{BC}, zahlreiche verschiedenartige Anordnungsarten dieser drei Phasen denkbar. Ein Verschwinden einer bestimmten Phasengrenze unter

$2\sigma_{B_1} < \varepsilon_{AC} - \varepsilon_{AB_1} - \varepsilon_{B_1C}$	$\varepsilon_{AC} - \varepsilon_{AB_2} - \varepsilon_{B_2C} < 2\sigma_{B_2}$	$\sigma_A + \varepsilon_{AB_3} = \sigma_B + \varepsilon_{B_3C}$	$\varepsilon_{B_4C} - \varepsilon_{AC} - \varepsilon_{AB_4} < 2\sigma_A$	$2\sigma_A < \varepsilon_{B_5C} - \varepsilon_{AC} - \varepsilon_{AB_5}$
$\gamma_{AB_1} < \lambda_{AB_1C}$	$0 < \lambda_{AB_2C} < \gamma_{AB_2}$	$0 = \lambda_{AB_3C}$	$-\gamma_{AB_4} < \lambda_{AB_4C} < 0$	$\lambda_{AB_5C} < -\gamma_{AB_5}$
$\lambda_{B_1AC} < -\gamma_{AB_1}$	$-\gamma_{AB_2} < \lambda_{B_2AC} < 0$	$\lambda_{B_3AC} = 0$	$0 < \lambda_{B_4AC} < \gamma_{AB_4}$	$\gamma_{AB_5} < \lambda_{B_5AC}$

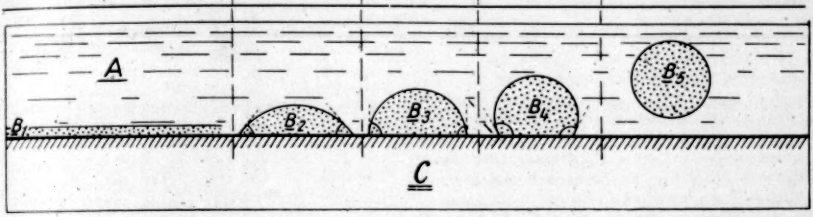


Fig. 6. Lage eines Flüssigkeitstropfens B an einer von der Flüssigkeit A bedeckten festen ebenen Oberfläche C in Systemen $\boxed{\underline{A}\,|\,B}$, sowie Verdrängungswinkel $\varrho_{\underline{B}AC}$ in Abhängigkeit von σ-ε-Werten und damit von λ-γ-Verhältnissen.

irreversiblem Verbrauch der betr. Phasengrenzenergie läßt sich dann erwarten, wenn eine der zu unterscheidenden Spreitarbeiten δ_{AB}, δ_{BA}, δ_{AC}, δ_{CA}, δ_{BC}, δ_{CB} auf Grund der σ- und ε-Größen negative Werte hat, wobei allerdings noch die Unlöslichkeitsbedingung (4) Einschränkungen bringt.

Wiederum kann es unter entsprechenden Voraussetzungen (alle $\delta > 0$; keine anderen Kräfte wirksam) auch hier zu einer Gleichgewichtslage unter Ausbildung einer Dreiphasengrenze und Einstellung dreier Randwinkel $\varrho_{\underline{A}BC}$, $\varrho_{\underline{B}AC}$, $\varrho_{\underline{C}AB}$ kommen. Die Voraussetzungen für diese Gleichgewichtseinstellung sind auch durch die gleichzeitige Erfüllung der drei Ungleichungen

$$\left.\begin{aligned} \gamma_{AB} &< \gamma_{AC} + \gamma_{BC}, \\ \gamma_{AC} &< \gamma_{AB} + \gamma_{BC}, \\ \gamma_{BC} &< \gamma_{AB} + \gamma_{AC} \end{aligned}\right| \quad (29)$$

oder, in Grundgrößen ausgedrückt,

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_{AB} &< \varepsilon_{AC} + \varepsilon_{BC} + 2\sigma_C, \\ \varepsilon_{AC} &< \varepsilon_{AB} + \varepsilon_{BC} + 2\sigma_B, \\ \varepsilon_{BC} &< \varepsilon_{AB} + \varepsilon_{AC} + 2\sigma_A \end{aligned}\right| \quad (30)$$

gegeben. Die Werte dieser Randwinkel ergeben sich sinngemäß ebenfalls auf Grund der Beziehung von Neumann

$$\gamma_{BC} : \gamma_{AC} : \gamma_{AB} = \sin\varrho_{\underline{A}BC} : \sin\varrho_{\underline{B}AC} : \sin\varrho_{\underline{C}AB}; \quad (31)$$

auch von diesen Winkeln muß jeder kleiner als 180° sein.

E. Einige einschlägige Bemerkungen über Mehrphasensysteme mit nicht reinen Oberflächen.

Zusammenhang von Netz- und Spreitvorgängen mit der Adsorption[1]).

Bei den bisherigen Betrachtungen ist außer den kondensierten Phasen das Vorhandensein eines Vakuums oder, wie in Fig. 3, Beispiel 4, 5, 6, 8, höchstens einer unspezifischen Gasphase vorausgesetzt worden. In manchen Fällen kann aber statt dessen eine Gasphase vorhanden sein, welche die angrenzenden Oberflächen unter Umständen in Form einer Änderung der betreffenden Phasengrenzenergien wesentlich beeinflußt. Als naheliegendes Beispiel hierfür seien einige Folgerungen besprochen, die eintreten, wenn z. B. die Flüssigkeit A einen endlichen Dampfdruck besitzt.

1. System $\boxed{\underline{A}\,|\,B}$, Arbeitsbeträge.

Diese Erscheinungen lassen sich leichter überblicken, wenn man von der Gasphase A und einer festen, nicht flüchtigen Phase B ausgeht, ohne daß von vornherein das Vorhandensein der flüssigen Phase A selbst vorausgesetzt werden soll. Wenn nun die Auswirkungsmöglichkeiten verschieden starker Kräfte AA in Form verschieden starker Annäherung des Dampfdruckes p_A an den Sättigungsdruck p_{A_s} unterschieden sein sollen, etwa in den zwei Stufen $p_A < p_{A_s}$ und $p_A = p_{A_s}$, und in bezug auf die verschiedene Stärke der Kräfte AB wieder die Stufen $0 < -\varepsilon_{AB} < \sigma_A$, $\sigma_A < -\varepsilon_{AB} < 2\sigma_A$ und $2\sigma_A < -\varepsilon_{AB}$ angenommen werden, dann lassen sich einmal für eine ebene Oberfläche und

1) S. auch H. Freundlich, a. a. O., S. 232.

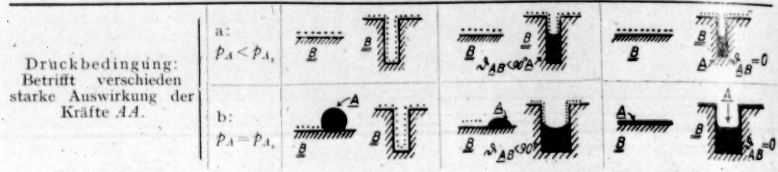


Fig. 7. Abhängigkeit der Adsorptions-, Netz- und Spreit-Erscheinungen im System $\boxed{\underline{A}|\underline{B}}$ von den Kräften AA und AB.

andererseits für eine Kapillare der festen Phase B die in Fig. 7 schematisch angedeuteten Folgerungen erwarten.

Vor allem ist in jedem der obigen Fälle, wo überhaupt endliche, stets anziehende Kräfte AB vorliegen, mindestens mit einer mehr oder weniger großen gewöhnlichen Adsorption von A-Molekülen an der freien und an der Kapillaroberfläche von B zu rechnen. Allein schon als Folge hiervon kann die tatsächliche, natürlich nur bei flüssigen Phasen B zugängliche Oberflächenarbeit σ'_B von σ_B der reinen Oberfläche von B sowie die tatsächliche Anhaftarbeit ε'_{BC} gegenüber einer dritten Phase C von dem ε_{AB}-Wert der reinen Phase B mehr oder weniger abweichen[1]). Darüber hinaus kann in den Fällen 2a und 3a, wo p_A noch nicht den Sättigungsdruck p_{A_s} erreicht, aber die Netzung freiwillig erfolgt ($\beta_{AB} < 0$), in Kapillarräumen von B, deren Halbmesser genügend klein ist, eine sog. Kapillarkondensation eintreten. Bei dem dann vorliegenden Netzwinkel $\vartheta_{AB} < 90°$ kann die zusätzlich notwendige Kondensationsarbeit $RT \ln \frac{p_{A_s}}{p_A}$ durch die Netzarbeit β_{AB} geleistet werden; in die thermodynamische Beziehung

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{p_{A_s}}{p_A} = \frac{2}{Dr} \cdot \sigma_A = -\frac{2}{Dr} \cdot \beta_{AB} \cdot \cos\vartheta_{AB} \quad (32)$$

geht der Krümmungsradius r der Flüssigkeitsoberfläche (Dichte D) ein, der nicht kleiner sein kann als der Halbmesser der Kapillare. Dagegen kann im Fall 1, wo wegen $\beta_{AB} > 0$ nur Netzwinkel $\vartheta_{AB} > 90°$ auftreten können[1]), eine freiwillige Kapillarkondensation auch in engen z. B. röhrenförmigen Kapillarräumen nicht erfolgen. Ebenfalls im Einklang mit Dampfdruckunterschieden würden in den Fällen 1b und 2b beim Sättigungsdruck p_{A_s} etwa an ebenen Oberflächen vorhandene kleine Flüssigkeitströpfchen A zu wenigen größeren Tropfen zusammentreten. Hier ist wegen $-\varepsilon_{AB} < 2\sigma$ oder $-\varepsilon_{AB} < -i_A$ die Binnenhaftung gegenüber der Anhaftung bevorzugt.

Der Fall 3b nimmt gegenüber den anderen insofern eine Sonderstellung ein, als hier aus dem gesättigten Dampf nicht nur in Kapillarräumen, sondern schon an einer ebenen Oberfläche B eine Kondensation zur Flüssigkeit, und zwar zu einer Schicht erfolgt, die auch durch die Spreitung der homogenen Flüssigkeit A gebildet werden würde. Man kann daher hier von „Spreitkondensation" sprechen. Da andererseits im Fall 2b und 3b diese Kondensation zur Flüssigkeit wegen $\beta_{AB} < 0$ auch in Hohlräumen größeren Durchmessers erfolgen kann, ohne daß, wie in den Fällen 2a und 3a, ein entsprechend kleiner

1) Über interessante einschlägige Befunde bei der Taubildung aus Wasserdampf an verschiedenen Oberflächen hat N. Fuchs, Kolloid-Zeitschr. **71**, 145, 1935 berichtet. Demnach sind offenbar die ε-Werte an verschiedenen Stellen derselben festen Oberfläche verschieden groß, denn die Taubildung erfolgt stets an den gleichen ausgezeichneten Punkten der Oberfläche, und zwar mit Randwinkeln ϑ, die zu Beginn der Taubildung kleiner als 90° waren und mit wachsendem Tropfen größer wurden. Der Autor führt diese Kondensationszentren auf Verunreinigungen der festen Oberfläche zurück, da sie nach dem Abwaschen mit Wasser verschwanden. Hätte es sich bei diesen Keimen um kleine Risse, also um Kapillaren gehandelt, so hätten sie auch nach dem Waschen noch wirksam bleiben müssen.

Über experimentelle Befunde, welche eine Beeinflussung von ε_{AB} einer festen Oberfläche B durch eine bestimmte Vorbehandlung ergaben, deren Wirkung durch besondere Anordnungen der Moleküle B in der Oberfläche erklärt werden, siehe z. B. N. K. Adam u. G. Jessop, Journ. Chem. Soc. London **127**, 1863, 1925. Hier zeigte Wasser (A) an erstarrten Oberflächen höherer Fettsäuren (B) einen anderen Randwinkel ϑ_{AB} als an frischgeschnittenen Oberflächen der gleichen Substanzen B. Siehe ferner auch A. Pockels, Kolloid-Zeitschr. **62**, 1, 1933. Vgl. auch die übrigen wertvollen Arbeiten dieser verdienten Forscherin.

1) Nach Volmer [Zeitschr. Elektr. Chem. **35** (1929) 555] sollte die Kondensation an „nichtbenetzbaren" ebenen Oberflächen erst bei beträchtlicher Übersättigung des Dampfes stattfinden können.

Durchmesser der Kapillarräume erforderlich wäre, erscheint es vielleicht zweckmäßig, die oft benutzte Bezeichnung Kapillarkondensation auf die kleine Krümmungsradien der Flüssigkeitsoberflächen tatsächlich erfordernden Fälle 2a und 3a zu beschränken, im Fall 2b und 3b aber von Netzkondensation (neben Spreitkondensation für 3b) zu sprechen.

Zwischen diesen vereinzelt adsorbierten Molekülen und einer durch Spreitung entstandenen Flüssigkeitsschicht, die sich oberflächlich, z. B. betreffs Dampfdruck, Oberflächenarbeit, vollkommen wie eine gewöhnliche Flüssigkeitsoberfläche verhält, gibt es natürlich noch Übergänge, z. B. eine zwar zusammenhängende, aber einmolekulare Schicht; deren Eigenschaften, die zwischen denen der Adsorptionsschicht und denen einer reinen Flüssigkeitsoberfläche liegen werden, seien hier nicht näher behandelt[1]).

Wegen der Unterstützung von Kondensationsvorgängen durch Grenzflächenarbeiten muß auch der Siedepunkt dieser Flüssigkeitszustände gegenüber den reinen Flüssigkeitsphasen entsprechend erhöht sein[1]).

2. System $\boxed{\underline{A}\,|\,\underline{B}}$, irreversible Wärmebeträge.

Bei der Netz- und Spreitkondensation ist es auch möglich, die mit dem betreffenden Vorgang verbundene irreversible Netzkondensationswärme N_{AB} und Spreitkondensationswärme S_{AB} mit anderen thermochemischen Größen in Verbindung zu bringen. Werden auf 1 cm² ursprünglich freier Oberfläche der Kapillaren von B Γ-Mol der Flüssigkeit A kondensiert, dann lautet die Beziehung zwischen der integralen molaren Netzkondensationswärme N_{AB}, der Verdampfungswärme L_A und der Netzwärme π_{AB} beim Sättigungsdruck p_{A_s}

$$N_{AB} = -L_A + \frac{1}{\Gamma} \cdot \pi_{AB}. \qquad (33)$$

Falls andererseits die an 1 cm² ebener Oberfläche von B durch Spreitkondensation niedergeschlagene Menge Flüssigkeit Γ' Mol A beträgt, so ergibt sich die entsprechende Beziehung der molaren integralen Spreitkondensationswärme von A an B, S_{AB}, zu der auf ein Mol bezogenen Spreitwärme $\frac{1}{\Gamma'} \cdot \tau_{AB}$, ebenfalls bei p_{A_s}, zu

$$S_{AB} = -L_A + \frac{1}{\Gamma'} \cdot \tau_{AB}. \qquad (34)$$

Die beiden neuen Größen N_{AB} und S_{AB} stellen die Grenzwerte der molaren integralen Adsorptionswärmen von A an B für gesättigte Adsorptionsschichten dar, von denen ab die differentiellen Wärmen gleich der Verdampfungswärme der reinen Flüssigkeiten sind.

3. System $\boxed{\underline{A}\,|\,\underline{B}}$, Regel von Antonow.

Die obigen Betrachtungen mögen auf ein System aus zwei gegenseitig unlöslichen Flüssigkeiten A und B übertragen werden, von denen A einen endlichen Sättigungsdruck aufweisen soll,

1) Es ist wohl anzunehmen, daß freiwillige Netzung auch eine erhebliche Rolle spielt beim Wasserhub in Pflanzen, der bekanntlich bis zu erheblichen Höhe vor sich geht. Sicherlich ist zum Transport von 1 Mol Wasser auf eine Höhe h Meter ein Arbeitsbetrag von $18 \cdot 100 \cdot g \cdot h$ Erg aufzuwenden, der nur dann von einem System geleistet werden kann, wenn gleichzeitig in diesem auf der Höhe h ein nach: Hubarbeit $= RT \ln p_{A_s}/p_A$ berechenbarer niedrigerer Dampfdruck p_A herrscht. Wenn auch mit diesen thermodynamischen Forderungen der bekannte Mechanismus des osmotischen Druckes formal leicht vereinbar ist und daher oft als nächstliegende Erklärung herangezogen wird, so bestehen doch gewisse Bedenken, ob wirklich die Hubarbeit auf diesem Wege überhaupt oder allein geleistet wird. Die ziemlich starken Saugkräfte, die abgeschnittene Pflanzenstengel unten nachweisbar entwickeln können, haben in Form der sog. „Kohäsionstheorie" zur Annahme u. U. stark „negativer" Drucke in den Pflanzenzellen geführt. Die bekannte Labilität solcher Systeme (siehe J. Meyer, Abh. d. dtsch. Bunsengesellsch. Nr. 6), schränkt aber, da die wahrscheinlich oft vorhandenen Luftbläschen in den Wasserleitungsbahnen ein Auseinanderreißen der Flüssigkeitssäulen zur Folge haben müßte, die Beweiskraft der Kohäsionstheorie ein. In diesem Zusammenhang scheint daher wohl der Hinweis nicht überflüssig, daß in Form der Netzarbeit eine weitere Kraftquelle in den Pflanzenzellen zur Verfügung steht, die den Vorteil bietet, daß sie auf jeden Fall, sogar in toten Leitungsbahnen mitwirken muß und ohne jede Labilität tätig ist. Man kann sich in einem einfachen Versuch leicht überzeugen, daß sogar reines Wasser, wo also keine osmotischen Kräfte tätig sein können, in einem Filtrierpapierstreifen, der sich in einer isotherm gehaltenen, Verdunstung ausschließenden Atmosphäre befindet, in einigen Tagen entgegen der Schwere allein auf Grund der Netzkräfte mehrere Meter hoch steigt, wo also hydrostatischer Über- oder Unterdruck vollkommen ausgeschlossen ist. Die theoretisch zu fordernde Dampfdruckerniedrigung ist hier dadurch gewährleistet, daß die Netzschicht im unteren Teil des feuchten Filtrierpapieres so dick ist, daß ihre Oberfläche sich bezüglich Dampfdruck und Oberflächenarbeit wie gewöhnliches Wasser verhält, aber mit zunehmender Höhe geringer wird, so daß dann durch Mitwirkung der Anhaftkräfte (oder in Kapillarräumen dank dem Einfluß konkav gekrümmter Flüssigkeitsoberflächen) die Flüssigkeitsmoleküle der freien Netzschichtoberfläche etwas fester als in einer gewöhnlichen Wasseroberfläche gebunden sind.

1) Vgl. hierzu eine einschlägige Bemerkung über eine Erniedrigung des Gefrierpunktes von Jod in der Adsorptionsphase von W. A. Patrick u. W. E. Land, Journ. physic. Chem. **38**, 1201, 1934.

Tabelle III.

Empirische σ'- und γ-Werte (in erg/cm²) für Systeme $\boxed{H_2O}\,\boxed{B}$, welche die Gültigkeit der Antonowschen Regel zeigen. Nach E. G. Carter und D. C. Jones, Trans. Farad. Soc. **30**, 1027, 1934.

Substanz B	σ_{H_2O}	σ'_{H_2O}	σ_B	σ'_B	$\sigma_{H_2O}-\sigma_B$	$\sigma'_{H_2O}-\sigma'_B$	γ_{AB} experim.
Benzol	72,8	61,8	28,8	28,4	44,0	33,4	33,6
Nitrobenzol	72,8	68,0	43,9	43,1	28,9	25,1	24,8
Zyklohexan	72,8	70,5	25,3	24,6	47,5	45,9	47,0
Methylkresyläther	72,8	64,8	—	35,3	—	29,5	29,3
Diäthylketon	72,8	35,7	24,5 ?	26,1	48,3	9,6	9,2
Pelargonsäure	72,8	34,4	28,8	28,3	44,0	6,1	8,5
n-Butylalkohol	72,8	25,2	24,6	24,6	48,2	0,6	4,0
n-Heptylalkohol	72,8	29,0	—	26,9	—	2,1	7,7
Methylenjodid	72,8	71,9	50,8	52,3	22,0	19,6	40,5

der sich an der Oberfläche von B in der Nähe der Phase A einstellen kann. Dann ist es unter den entsprechenden Voraussetzungen des Falles 3b, Fig. 7, $2\sigma_A < -\varepsilon_{AB}$, möglich, eine genauere Aussage über die Abweichung der messbaren Oberflächenarbeit σ'_B vom ursprünglichen Wert σ_B zu treffen. Hier wird sich auf der ebenen Oberfläche der Flüssigkeit B ein flüssiger Film von A bilden können, der sich z. B. bezüglich seiner Oberflächenarbeit σ_A vollkommen wie die homogene Flüssigkeit A verhält. Infolgedessen wird zur Vergrößerung dieser „veränderten Oberfläche" von B statt σ_B tatsächlich die Arbeit $\sigma'_B = \gamma_{AB} + \sigma_A$ erforderlich sein. Gleichbedeutend damit ist aus allgemeinen thermodynamischen Gründen (Tabelle I)

wegen

$$\beta_{AB} = \varepsilon_{AB} + \sigma_A = \gamma_{AB} - \sigma'_B: \quad \beta'_{AB} = -\sigma_A, \tag{35}$$

wegen

$$\delta_{AB} = \varepsilon_{AB} + 2\sigma_A = \gamma_{AB} - \sigma'_B + \sigma_A: \quad \delta'_{AB} = 0, \tag{36}$$

wegen

$$\cos\vartheta_{AB} = -\beta_{AB}/\sigma_A: \quad \vartheta'_{AB} = 0, \tag{37}$$

wegen

$$\varepsilon_{AB} = \gamma_{AB} - \sigma_A - \sigma'_B: \quad \varepsilon'_{AB} = i_A. \tag{38}$$

Dies ist aber nach Carter und Jones[1]) gleichbedeutend mit der empirischen „Regel von Antonow"[2])

$$\gamma_{AB} = \sigma'_B - \sigma_A \quad \text{oder} \quad \gamma_{AB} - (\sigma'_B - \sigma_A) = 0, \tag{39}$$

wenn σ_A, σ'_B und γ_{AB} die an dem betreffenden Zweiflüssigkeitssystem selbst gemessenen Oberflächen- bezw. Zwischenflächenarbeiten darstellen. Tabelle III zeigt außer einer deutlichen, wohl auch durch Adsorptionseinflüsse bedingten Abhängigkeit z. B. von $\sigma_A = \sigma_{H_2O}$ von der Natur der gleichzeitig anwesenden anderen Flüssigkeit, daß die Antonowsche Regel tatsächlich in einer Reihe von Fällen ziemlich gut erfüllt ist, obgleich sie ohne solche Adsorptionseinflüsse nur in Ausnahmefällen zufällig Geltung besitzen könnte.

Auch für Systeme, bei denen entgegen der bisher gemachten Voraussetzung mit einer gewissen Löslichkeit zu rechnen ist, würde die „Antonowsche Regel" im Sinne der obigen Überlegungen ihre Gültigkeit behalten können, wenn nur, wie offenbar in den meisten angeführten Beispielen, $-\varepsilon_{AB} > -i_A = 2\sigma_A$. Dagegen wird dann, wenn (statt dieser dem Fall 3b entsprechenden Voraussetzung) $0 < -\varepsilon_{AB} < -i_A$ ist, wenn also Fall 2b vorliegt, zwar ebenfalls eine durch Adsorption bedingte Abweichung des σ'_B von σ_B eintreten, aber nicht die Beziehung (39) gelten, da sich hier kein Flüssigkeitsfilm A auf B ausbilden kann, der bezüglich σ_A der Oberfläche der homogenen Flüssigkeit A entspricht. Die Abweichungen von der „Antonowschen Regel" bei den drei letzten Beispielen der Tabelle III dürften sich wohl so erklären lassen.

F. Empirische Beziehungen.

Während im Vorausgehenden eine Reihe von thermodynamischen Beziehungen angegeben wurden, welche die in einem beliebigen Phasensystem vorkommenden Grenzflächenenergien untereinander verbinden oder auf die beiden Grundgrößen, die Oberflächenarbeit σ und die Anhaftarbeit ε zurückführen, sind im folgenden einige erfahrungsmäßige Regelmäßigkeiten zusammengestellt, die insbesondere für die Anhaftenergien mancher Systeme gefunden wurden.

1. Zweiphasensystem $\boxed{A}\,\boxed{B}$ und $\boxed{A}\,|\,\boxed{B}$.

a) In einer Arbeit von Loman und Zwikker[1]) sind die Randwinkel $\vartheta_{H_2O,\,X}$ zwischen Wasser bzw. $\vartheta_{Hg,\,X}$ zwischen Quecksilber und 56

1) E. G. Carter u. D. C. Jones, Trans. Farad. Soc. **30**, 1027, 1934.

2) G. N. Antonow, Journ. Chim. Phys. **5**, 372, 1907.

1) R. Loman u. N. P. Zwikker, Physica **1**, 1181, 1934.

verschiedenen festen Stoffen X (Mineralien, Erze, Metalle) gemessen worden. Wie eine Auswahl von Beispielen in Tabelle IV zeigt, sind die Ausdrücke

$$\sigma_{Hg}(1+\cos\vartheta_{Hg,X_1}) \approx \sigma_{H_2O}(1+\cos\vartheta_{H_2O,X_1}) \quad (40)$$

für die beiden Flüssigkeiten Hg und Wasser jeweils für den gleichen festen Stoff X_1, X_2 ... großenteils in guter Annäherung einander gleich. Die sich hieraus nach (15):

$$\varepsilon_{AB} = -\sigma_A(1+\cos\vartheta_{AB})$$

ergebende paarweise Gleichheit der betreffenden Anhaftarbeiten

$$\varepsilon_{H_2O,X_1} = \varepsilon_{Hg,X_1} \quad (41)$$

kann nicht aus thermodynamischen Gründen vorhergesehen werden.

Diese Aussage setzt voraus, daß bei den Messungen Sorge getragen wurde, daß weder das Quecksilber noch die feste Substanz durch Adsorptionshäute von Wasser eine Veränderung ihrer Oberflächen erfahren haben; sonst könnte man den Befund rein formal als Folge davon ansehen, daß in Wirklichkeit statt des Systems Quecksilber/feste Substanz ein System feuchtes Quecksilber/feste Substanz gemessen worden ist; die Anhaftarbeit $\varepsilon_{„Hg“,X}$ von mit H_2O überzogenem Hg an den verschiedenen festen Stoffen X müßte natürlich gleich der Anhaftarbeit $\varepsilon_{H_2O,X}$ von reinem H_2O an dem gleichen Stoff sein.

Überträgt man die für ein aus zwei flüssigen, gegenseitig unlöslichen Phasen A und B bestehendes System geltende Aussage (18) für die dort physikalisch sinnvolle Grenzflächenarbeit $\gamma_{AB} = \varepsilon_{AB} + \sigma_A + \sigma_B$ formal auf das obige System flüssig-fest, dann kann man die aus der paarweisen Gleichheit der ε-Werte folgende Aussage

$$\varepsilon_{H_2O,X_1} + 2\sigma_{X_1} = \varepsilon_{Hg,X_1} + 2\sigma_{X_1} \quad (42)$$

auch schreiben

$$\gamma_{H_2O,X_1} - (\sigma_{H_2O} - \sigma_{X_1}) = \gamma_{Hg,X_1} - (\sigma_{Hg} - \sigma_{X_1}). \quad (43)$$

Dieser Befund, wonach allgemein der Ausdruck

$$\gamma_{AB} - (\sigma_A - \sigma_B) = f(B) \quad (44)$$

zwar von B, nicht aber von A abhängt, steht teilweise in formalem Einklang mit der oben erläuterten weitergehenden Regel von Antonow (39) für ein aus zwei flüssigen Phasen bestehendes System, wonach der Ausdruck $\gamma_{AB} - (\sigma_A - \sigma_B) = 0$ unabhängig von A und B ist.

Wenn auch demnach die Messungen von Loman und Zwikker für eine Anzahl von Systemen empirisch nach (41) die Gleichheit von ε ergeben, so kann man diesen Befund doch nicht als eine Bestätigung der Antonowschen Regel für die betreffenden Systeme flüssig-fest ansehen.

Soweit der empirische Befund (41) Gültigkeit hat, könnte man unter Einbeziehung der allgemeingültigen Beziehungen (15) und (18) aus σ_A und ϑ_{AB} die Oberflächenarbeit σ_B des festen Körpers B, allerdings vermindert um eine ihn kennzeichnende Größe $f(B)$, nach

$$\sigma_B - \frac{f(B)}{2} = -\frac{\varepsilon_{AB}}{2} = \tfrac{1}{2}\sigma_A\cdot(1+\cos\vartheta_{AB}) \quad (45)$$

bestimmen. Nur wenn hier, wie es Loman und Zwikker annehmen, (39) gälte, also $f(B) = 0$ wäre, könnte damit σ_B selbst erhalten werden.

b) Eine weitere empirische Aussage über Zusammenhänge zwischen den ε-Werten verschiedener Systeme haben F. E. Bartell und C. H. Whitney[1]) gefunden. Durch manometrische Messung der Netz- bzw. Verdrängungsarbeiten wurden die Werte der Anhaftarbeiten einer Reihe organischer Flüssigkeiten X an Kieselsäure bestimmt. Wie schon früher erwähnt, liefert diese manometrische Methode für $\delta < 0$ nur die Oberflächenarbeit σ_A der benetzenden Flüssigkeit A. Um auch in solchen Fällen β zu bekommen, verdrängt man von der festen Oberfläche (z. B. SiO_2), statt der Luft eine Flüssigkeit A von bekanntem β_{A,SiO_2} durch die zu untersuchende Flüssigkeit X und erhält zunächst den Wert der Verdrängungsarbeit

$$\lambda_{X,A,SiO_2} = \beta_{X,SiO_2} - \beta_{A,SiO_2} = \tfrac{1}{2}r\cdot P. \quad (46)$$

Daraus ergibt sich die gesuchte Netzarbeit β_{X,SiO_2}. Bartell und Whitney verglichen nun 18 aus β_{X,SiO_2} nach

$$\varepsilon_{X,SiO_2} = \beta_{X,SiO_2} - \sigma_X \quad (47)$$

erhaltene ε_{X,SiO_2}-Werte mit den ε_{X,H_2O}-Werten derselben Flüssigkeiten an Wasser, die nach der Beziehung (18) gewonnen, aus der Literatur übernommen wurden, und erhielten, wie Tabelle V an einigen Beispielen zeigt, die für die Mehrzahl der untersuchten Systeme gültige empirische Beziehung:

$$\varepsilon_{X,SiO_2} = k\cdot\varepsilon_{X,H_2O};\ k \sim 1{,}1. \quad (48)$$

Diese Aussage stimmt bis auf etwa 10 Proz. mit dem Ergebnis (41) von Loman und Zwikker überein.

c) Eine große Zahl von Anhaftarbeiten ε organischer Flüssigkeiten X einerseits an Wasser[2]) und andererseits an Quecksilber[3])

1) F. E. Bartell u. C. H. Whitney, Journ. Phys. Chem. **36**, 3115, 1932.

2) W. D. Harkins, F. E. Brown u. E. C. H. Davies, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 354, 1917; W. D. Harkins, G. L. Clark u. L. E. Roberts, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 700, 1920; W. D. Harkins u. Y. C. Cheng, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 35, 1921; W. D. Harkins u. A. Feldman, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2665, 1922).

3) W. D. Harkins u. E. H. Grafton, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2534, 1920.

Tabelle IV.

Randwinkel von Quecksilber $\vartheta_{Hg,X}$ und Wasser $\vartheta_{H_2O,X}$ an festen Substanzen (X) nach R. Loman und N. P. Zwikker ($t \approx 20°$ C[2]).

Substanz X	$\vartheta_{Hg,X}$	$\cos\vartheta_{Hg,X}$	$\vartheta_{H_2O,X}$	$\cos\vartheta_{H_2O,X}$	$\varepsilon_{Hg,X}$	$\varepsilon_{H_2O,X}$
Schwarzer Marmor	149,9°	−0,8652	97°	−0,1219	− 64,2	−63,9
Weißer Marmor	144,5°	−0,8141	78°	0,2079	− 88,5	−87,9
Bleiglanz	145,5°	−0,8241	83°	0,1219	− 83,6	−81,6
Gelber Granit	141,3°	−0,7804	68°	0,3746	−104,4	−99,9
Pyrit	145,3°	−0,8222	73°	0,2924	− 84,5	−94,0

Tabelle V.

Anhaftarbeiten ε_{X,SiO_2} und ε_{X,H_2O} einiger organischer Flüssigkeiten X an Kieselsäure und Wasser nach F. E. Bartell und C. H. Whitney ($t = 24°$ C.).

Flüssigkeit X	σ_X	$-\beta_{X,SiO_2}$	σ_{H_2O}	γ_{X,H_2O}	$-\varepsilon_{X,SiO_2}$	$-\varepsilon_{X,H_2O}$	$\frac{\varepsilon_{X,SiO_2}}{\varepsilon_{X,H_2O}}$
	in erg pro cm²						
Nitrobenzol	43,3	57,7	72,1	25,3	101,0	90,1	1,12
Tetrabromazetylen	49,1	42,8	72,1	38,3	91,9	82,9	1,11
Bromnaphthalin	44,0	39,6	72,1	41,6	83,6	74,5	1,12
Äthylbenzol	28,5	41,2	72,1	38,4	69,7	62,2	1,12
Hexan	18,2	25,9	72,1	51,0	44,1	39,3	1,12
Schwefelkohlenstoff	31,6	42,3	72,1	48,1	73,9	55,6	1,33

Tabelle VI.

Anhaftarbeiten $\varepsilon_{X,Hg}$ und ε_{X,H_2O} einiger organischer Flüssigkeiten X an Quecksilber, bzw. Wasser nach W. D. Harkins und W. W. Ewing. $t = 20°$ C, Werte in erg/cm².

Substanz X	σ_X	σ_{H_2O}	σ_{Hg}	$\gamma_{X,Hg}$	γ_{X,H_2O}	$-\varepsilon_{X,H_2O}-\varepsilon_{X,Hg}$		$\varepsilon_{X,H_2O}-\varepsilon_{X,Hg}$	$\frac{\varepsilon_{X,Hg}}{\varepsilon_{X,H_2O}}$
Tetrachlorkohlenstoff	26,6	74,4	481,4	362	45,0	56	146	90	2,6
Benzol	28,8	73,2	476,2	357	35,0	67	148	81	2,2
Toluol	29,0	74,1	477,0	359	36,1	67	147	80	2,2
Chloroform	27,1	72,7	480,9	357	32,8	67	151	84	2,3
Hexan	18,4	72,7	475,6	378	51,1	40	116	76	2,9
Nitrobenzol	43,4	73,3	475,6	350	25,7	91	169	78	1,9
Propylalkohol	—	—	476,3	368	—	96	132	36	1,4
Azetylentetrabromid	49,6	73,2	483,4	320	38,8	84	213	129	2,5

wurde aus der Oberflächen- und Zwischenflächenarbeit (gemessen nach der Steighöhenmethode) nach den Beziehungen

$$\varepsilon_{X,H_2O} = \gamma_{X,H_2O} - \sigma_{H_2O} - \sigma_X$$

und

$$\varepsilon_{X,Hg} = \gamma_{X,Hg} - \sigma_{Hg} - \sigma_X$$

gewonnen. Wie Harkins und Ewing[1]) an Hand von 24 Beispielen zeigen, ist die Anhaftung der untersuchten Flüssigkeiten X an Quecksilber stets größer, die Anhaftarbeit $\varepsilon_{X,Hg}$ also negativer als ε_{X,H_2O} derselben Substanzen an Wasser. Und zwar finden sie bei der Hälfte aller Fälle, von welchen einige in Tabelle VI zusammengestellt sind, einen von X wenig abhängigen Unterschied k' der beiden Anhaftarbeiten:

$$\varepsilon_{X,H_2O} - \varepsilon_{X,Hg} = k';\ k' \sim 80\text{—}90 \text{ erg/cm}^2. \quad (49)$$

Am Ende der Tabelle VI sind zur Prüfung des empirischen Befundes (48) die betreffenden Verhältniszahlen hinzugefügt. In manchen Fällen weisen die Werte von Harkins und Ewing entgegen (49) keinen konstanten Unterschied auf. Auch ist die Konstanz des Verhältnisses im Sinne von (46) nur angenähert und nicht allgemein erfüllt, vielleicht wegen der größeren chemischen Verschiedenheit von Wasser und Quecksilber, verglichen mit dem von Bartell und Whitney untersuchten Phasensystem mit Wasser und Kieselsäure, die beide Sauerstoffverbindungen, also in gewisser Beziehung chemisch ähnlich sind.

d) Eine ähnliche empirische Beziehung wurde von W. D. Harkins für die Netzwärmen π_{AB} gefunden[1]), die sich in eine andere für die Größen ω_{AB} umformen läßt. In kalorimetrischen Messungen wurden die bei der Benetzung von je 1 g der festen Stoffe B (SiO_2, SnO_2, ZnO, TiO_2, $BaSO_4$) durch 7 verschiedene Flüssigkeiten

1) W. D. Harkins u. W. W. Ewing, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2539, 1920.

1) W. D. Harkins und G. H. Jones, Phys. Rev. (2) **39**, 190, 1932.

A_1, A_2 ... freiwerdenden Wärmen $\mathfrak{W}_{AB}$ bestimmt, die $O_B \cdot \pi_{AB}$ darstellen, wobei O_B die von Stoff zu Stoff verschiedene, hier unbekannte Oberfläche von je 1 g der Pulver B darstellt[1]). Trotz der ihrem Absolutwert nach unbekannten Oberfläche O_B konnte Harkins seine gemessenen $\mathfrak{W}$-Werte, für gleiche Mengen derselben festen Phase B von gleicher Oberfläche, aber verschiedene Flüssigkeiten A, als relatives Maß für die Abstufung von π_{AB} benutzen:

$$\mathfrak{W}_{A_1B_1} : \mathfrak{W}_{A_2B_1} : \mathfrak{W}_{A_3B_1} = \pi_{A_1B_1} : \pi_{A_2B_1} : \pi_{A_3B_1}. \quad (50)$$

Bildet man weiterhin die Quotienten $\frac{\mathfrak{W}_{A_1B_1}}{\mathfrak{W}_{H_2O,\,B_1}}$ und $\frac{\mathfrak{W}_{A_1B_2}}{\mathfrak{W}_{H_2O,\,B_1}}$ für B_1 und die entsprechenden $\frac{\mathfrak{W}_{A_1B_2}}{\mathfrak{W}_{H_2O,\,B_2}}$, $\frac{\mathfrak{W}_{A_2B_2}}{\mathfrak{W}_{H_2O,\,B_2}}$ für die übrigen festen Stoffe B_2, B_3 ..., so zeigt sich das überraschende Ergebnis, daß diese $\mathfrak{W}$-Quotienten und damit auch die entsprechenden π-Quotienten eine Reihe für die

Tabelle VII.

Verhältniszahlen $\mathfrak{W}_{A_1B} : \mathfrak{W}_{H_2O,\,B} = \pi_{A_1B} : \pi_{H_2O,\,B} = K''(A_1, H_2O)$ von Netzwärmen verschiedener Flüssigkeiten A_1, A_2, A_3, an verschiedenen sauerstoffhaltigen Pulvern B_1 = Siliziumdioxyd, B_2 = Titandioxyd, B_3 = Zinndioxyd, B_4 = Zinkoxyd, B_5 = Bariumsulfat, nach W. D. Harkins.

Flüssigkeit A	Von B unabhängige Quotienten $\frac{\mathfrak{W}_{A_xB}}{\mathfrak{W}_{H_2O,\,B}} = \frac{\pi_{A_xB}}{\pi_{H_2O,\,B}} = K''(A_x, H_2O)$
A_1 = Buttersäure..	0,77
A_2 = Äthylazetat .	0,70
A_3 = Butylalkohol.	0,67
A_4 = Azeton	0,58
A_5 = Tetrachlorkohlenstoff	0,47
A_6 = Benzol	0,34

betreffende Flüssigkeit A charakteristischer, von den festen Substanzen B unabhängiger Konstanten $K''(A_1, H_2O)$, $K''(A_2, H_2O)$ ergeben: z. B.

$$\frac{\mathfrak{W}_{A_1B_1}}{\mathfrak{W}_{H_2O,\,B_1}} = \frac{\mathfrak{W}_{A_1B_2}}{\mathfrak{W}_{H_2O,\,B_2}} = \frac{\pi_{A_1B_1}}{\pi_{H_2O,\,B_1}} = \frac{\pi_{A_1B_2}}{\pi_{H_2O,\,B_2}} = K''(A_1, H_2O). \quad (51)$$

[1]) Übrigens könnte man aus $\mathfrak{W}_{AB}$ diese Oberfläche O_B ermitteln, falls noch das entsprechende, experimentell zugängliche β_{AB} und seine Temperaturabhängigkeit bekannt ist; es gilt die Gleichung:

wenn $$O_B = \mathfrak{W}_{AB} : \pi_{AB},$$

$$\pi_{AB} = \beta_{AB} - T \cdot \frac{\partial \beta_{AB}}{\partial T}$$

ist.

Unabhängig von den benetzten festen Phasen B ist also bisweilen, wie Tabelle VII zeigt, die Netzwärme π_{AB} einer organischen Flüssigkeit A an B_1, B_2 ... stets ein konstanter Bruchteil der Netzwärme $\pi_{H_2O,\,B}$ von Wasser an der gleichen festen Phase B_1 bzw. B_2. Danach sollte auch eine ähnliche Proportionalität für die Zugrundelegung einer anderen Vergleichsflüssigkeit an Stelle von Wasser erwartet werden. Formt man den Befund (51)

$$\pi_{A_1B_1} = \pi_{H_2O,\,B_1} \cdot K''(H_2O, A_1)$$

nach der aus Tabelle I, Spalte 7, ableitbaren Beziehung

$$\pi_{AB} = \omega_{AB} + \xi_A \quad (52)$$

in eine die Grundgrößen ω und ξ enthaltende Form um, dann erhält man

$$\left.\begin{aligned} \omega_{A_1B_1} &= K''(H_2O, A_1) \cdot \omega_{H_2O,\,B_1} \\ &+ K''(H_2O, A_1) \cdot \xi_{H_2O} - \xi_{A_1}. \end{aligned}\right| \quad (53)$$

Das würde bedeuten, daß sich die Anhaftwärme ω_{AB_1} einer organischen Flüssigkeit A, an einer festen Phase B_1 auch aus der entsprechenden Anhaftwärme $\omega_{H_2O,\,B_1}$ von Wasser an der gleichen festen Phase B_1 unter Verwendung von Größen berechnen läßt, die von der festen Phase B unabhängig sind.

2. Dreiphasensystem $\begin{array}{|c|c|}\hline \underline{A} & B \\ \hline \multicolumn{2}{|c|}{\underline{C}} \\ \hline \end{array}$.

a) Empirische Beziehungen sind auch an Dreiphasensystemen gefunden worden. Bartell und Walton[1]) bestimmten mittels der bereits angedeuteten[2]) manometrischen Methode die Verdrängungsarbeiten $\lambda_{AB_xC_x}$ von verschiedenen organischen Flüssigkeiten B_1, B_2, B_3 usw. durch Wasser (A) an verschiedenen festen Substanzen C (Kohle, sulfidische und oxydische Mineralien); eine Auswahl ihrer Werte ist in Tabelle VIII zusammengestellt. Nach Tabelle I ist $\lambda_{AB_xC_x} = \beta_{AC_x} - \beta_{B_xC_x}$; im Sonderfall $-\gamma_{AB_x} < \lambda_{AB_xC_x} < \gamma_{AB_x}$ ist (nach Fig. 5) $\lambda_{AB_xC_x} = -\gamma_{AB_x} \cdot \cos \varrho_{\underline{A}B_xC_x}$. Bartell und Walton bildeten die Quotienten zwischen der Verdrängungsarbeit $\lambda_{AB_xC_x}$ und der Zwischenflächenarbeit γ_{AB_x} und hierbei zeigte sich, daß dieses Verhältnis und damit unter der genannten Bedingung auch der cos des Verdrängungswinkels $\varrho_{\underline{A}B_xC_x}$ und dieser Winkel selbst bei Konstanthaltung von A und C von den organischen

[1]) F. E. Bartell u. C. W. Walton, Journ. Phys. Chem. **38**, 503, 1934.
[2]) Siehe Fig. 3.

Tabelle VIII.

Angenäherte Unabhängigkeit des Verhältnisses $\lambda_{AB_1C} : \gamma_{AB_1} = K''(A, C_1)$ und damit des Verdrängungswinkels $\varrho_{\underline{A}BC}$ von den verschiedenen organischen Flüssigkeiten B_1, B_2, B_3.. bei A = Wasser und mehreren festen Stoffen C_1, C_2, C_3... Nach F. E. Bartell und C. W. Walton, bei $t = 25°$ C.

			B_1 Isoamylalkohol	B_2 n-Butylazetat	B_3 Benzol	B_4 Azetylentetrabromid	B_5 α-Bromnaphthalin	B_6 n-Heptan
C_1 = Grauspießglanz	in erg/cm²	γ_{AB}	5,00	13,17	34,31	38,32	41,57	49,50
		β_{AC_1}	−56,5	−56,5	−56,5	−56,5	−56,5	−56,5
		β_{BC_1}	−59,9	−66,1	−78,4	−81,8	−85,0	−85,7
		λ_{ABC_1}	3,4	9,6	21,9	24,6	28,5	29,2
	$\frac{\lambda_{ABC_1}}{\gamma_{AB}} = \cos \varrho_{\underline{A}BC_1}$		−0,68	≈ −0,73	≈ −0,64	≈ −0,64	≈ −0,69	≈ −0,59
	$\varrho_{\underline{A}BC_1}$		137°	≈ 133°	≈ 140°	≈ 140°	≈ 136°	≈ 144°
C_2 = oxydierter Grauspießglanz	in erg/cm²	β_{AC_2}	−77,1	−77,1	−77,1	−77,1	−77,1	−77,1
		β_{BC_2}	−74,0	−64,9	−45,4	−43,4	−40,0	−32,8
		λ_{ABC_2}	−3,1	−12,2	−31,7	−33,7	−37,1	−44,3
	$\frac{\lambda_{ABC_2}}{\varrho_{AB}} = \cos \varrho_{\underline{A}BC_2}$		0,62	≈ 0,93	≈ 0,92	≈ 0,88	≈ 0,89	≈ 0,90
	$\varrho_{\underline{A}BC_2}$		52°	(?) 21°	≈ 23°	≈ 28°	≈ 27°	≈ 26°

Flüssigkeiten B_1, B_2... annähernd unabhängig[1]) ist:

$$\frac{\lambda_{AB_1C_1}}{\gamma_{AB_1}} = \frac{\lambda_{AB_2C_1}}{\gamma_{AB_2}} = \frac{\lambda_{AB_3C_1}}{\gamma_{AB_3}} = K'''(A, C_1) = -\cos \varrho_{\underline{A}B_1C_1} = -\cos \varrho_{\underline{A}B_2C_1}. \quad (54)$$

Führt man in diese Gleichung die Grundgrößen σ und ε ein, so erhält man, im Gegensatz zu den bisher besprochenen Regeln, keine einfache Beziehung; dagegen ergibt sich, wenn man in das zweite und dritte Glied der Gleichung (54) durch korrespondierende Subtraktion Zähler und Nenner des ersten Quotienten einführt,

$$\frac{\lambda_{AB_2C_1} - \lambda_{AB_1C_1}}{\gamma_{AB_2} - \gamma_{AB_1}} = \frac{\lambda_{AB_3C_1} - \lambda_{AB_1C_1}}{\gamma_{AB_3} - \gamma_{AB_1}}.$$

Dies kann vereinfacht werden zu

$$\frac{\beta_{B_1C_1} - \beta_{B_2C_1}}{\beta_{B_1C_1} - \beta_{B_3C_1}} = \frac{\beta_{B_1A} - \beta_{B_2A}}{\beta_{B_1A} - \beta_{B_3A}}. \quad (55)$$

Das heißt, die Änderungen der Netzarbeiten verschiedener Flüssigkeiten B_1, B_2... an A und C_1, C_2 stehen interessanterweise in einem bestimmten von A und C_1, C_2, C_3 unabhängigen, nur von B_1, B_2, B_3 abhängenden Verhältnis zueinander.

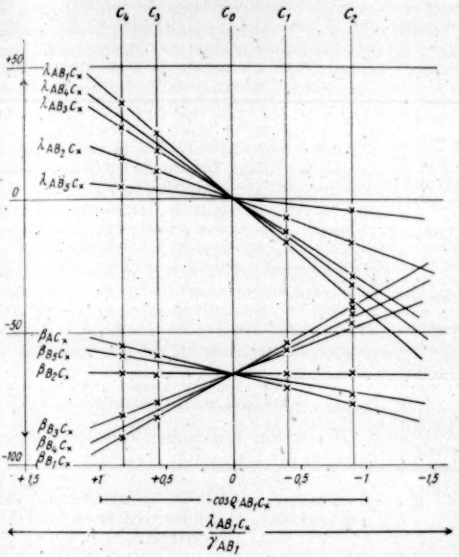
b) Schließlich werden in einer weiteren Arbeit von F. E. Bartell und L. S. Bartell[1]) über Systeme der gleichen Art unter Verwendung der Aussage (54) auch für entsprechende β-Werte ähnliche geradlinige Beziehungen beobachtet. Bartell und Bartell benutzen die ermittelten Werte $\lambda_{AB_1C_1}$, $\lambda_{AB_1C_2}$... $\lambda_{AB_2C_1}$, $\lambda_{AB_2C_2}$ und γ_{AB_1}, γ_{AB_2}, γ_{AB_3} sowie β_{AC_1}, β_{AC_2},... $\beta_{B_1C_1}$, $\beta_{B_1C_2}$... Sie tragen, wie Fig. 8 zeigt, über den Abszissenwerten $\frac{\lambda_{AB_1C_x}}{\gamma_{AB_1}} = K'''(A, C_x)$ zunächst die diesen bei festgehaltenem B_1, aber verschiedenen Stoffen C_1, C_2, C_3... natürlich proportionalen $\lambda_{AB_1C_x}$-Werte auf, welche auf einer durch den betreffenden Nullpunkt gehenden Geraden liegen müssen. Wegen $\lambda_{AB_1C_x} = \beta_{AC_x} - \beta_{B_1C_x}$ müssen dann natürlich auch diese zum gleichen B gehörenden Differenzen proportional den $\frac{\lambda_{AB_1C_x}}{\gamma_{AB_1}}$-Werten sein. Obgleich aber für jeden einzelnen β-Wert thermodynamisch eine solche Geradlinigkeit mit den Abszissenwerten nicht gefordert werden kann, zeigt sich, daß tatsächlich überraschenderweise bei verschiedenen Stoffen C_1, C_2, C_3 auch z. B. β_{AC_x} selbst proportional $\frac{\lambda_{AB_1C_x}}{\gamma_{AB_1}}$ ist, also:

$$\frac{\beta_{AC_1} - \beta_{AC_2}}{\beta_{AC_1} - \beta_{AC_3}} = \frac{\lambda_{AB_1C_1} - \lambda_{AB_1C_2}}{\lambda_{AB_1C_1} - \lambda_{AB_1C_3}}. \quad (56)$$

1) Es besteht zunächst kein Anhaltspunkt dafür, daß diese für den Übergang von B_1 zu B_2, B_3 usw. bei Konstanthaltung von A und C festgestellte Konstanz auch dann gilt, wenn außer B noch A_1 zu A_2, A_3 usw. verändert wird. Wäre dies aber der Fall, dann würde daraus folgen, daß $\lambda_{A_xB_xC_x} : \gamma_{A_xB_x}$ und damit unter Umständen der Verdrängungswinkel $\varrho_{A_xB_xC_x}$ von dem Flüssigkeitspaar ganz unabhängig ist und eine charakteristische Größe $K(c_x)$ für die feste Phase C_x allein darstellt.

1) F. E. Bartell u. L. S. Bartell, Journ. Amer. Chem. Soc. **56**, 2205, 1934.

Hieraus und aus der eben erwähnten notwendigen Geradlinigkeit von $\lambda_{AB_1C_x}$ folgt dann, daß auch die entsprechenden $\beta_{B_1C_x}$-Werte auf einer Geraden liegen müssen (Fig. 8, unten).



A = Wasser
B_1 = α-Bromnaphthalin
B_2 = n-Butylazetat
B_3 = Benzol
B_4 = Azetylentetrabromid
B_5 = Isoamylalkohol

C_0 = Preußisch Blau
C_1 = Grauspießplanz oxydiert
C_2 = Aluminiumoxyd
C_3 = Grauspießglanz
C_4 = Kohle

Fig. 8. Geradlinige Abhängigkeit von $\lambda_{AB_2C_x}$ und von β_{AC_x} vom Verhältnis $\lambda_{AB_1C_x}/\gamma_{AB_1}$ einiger Systeme $\frac{A\,|\,B}{C}$, nach F. E. Bartell und L. S. Bartell.

Zieht man schließlich auch noch die entsprechenden λ-, γ- und β-Werte der $A = H_2O$ enthaltenen Systeme für andere Flüssigkeiten B_2, B_3 . . . $\frac{A\,|\,B_1}{C_1}$ $\frac{A\,|\,B_2}{C_1}$ $\frac{A\,|\,B_3}{C_1}$ usw. in die Betrachtung ein, dann müssen, soweit Gleichheit von $\frac{\lambda_{AB_1C_x}}{\gamma_{AB_1}}$ mit $\frac{\lambda_{AB_2C_x}}{\gamma_{AB_2}}$ nach (54) besteht, auch die Werte $\lambda_{AB_2C_x}$ auf einer Geraden über der Abszisse $\frac{\lambda_{AB_1C_x}}{\gamma_{AB_1}}$, wenn auch mit einer anderen Neigung, liegen. Aber auch die Werte $\beta_{B_2C_x}$ und überhaupt alle $\beta_{B_xC_x}$-Werte der beteiligten Systeme müssen dann durch ähnliche Gerade dargestellt werden. Dieser Befund kann durch Einsetzen der entsprechenden Grundgrößen σ und ε einfach ausgedrückt werden durch

$$\frac{\varepsilon_{AC_1} - \varepsilon_{AC_2}}{\varepsilon_{AC_1} - \varepsilon_{AC_3}} = \frac{\varepsilon_{B_1C_1} - \varepsilon_{B_1C_2}}{\varepsilon_{B_1C_1} - \varepsilon_{B_1C_3}}. \qquad (57)$$

In der Tabelle IX sind die β-, λ- und ε-Werte für eine Auswahl der von Bartell und Bartell betrachteten Systeme dargestellt. Wird z. B. die Anhaftarbeit $\varepsilon_{B_1C_3}$ von α-Bromnaphthalin B_1 an einem Grauspießglanz C_3 nach Formel (57) aus den anderen ε-Werten berechnet:

$$\frac{-142{,}6 + 148{,}8}{-142{,}6 + 130{,}2} = \frac{-98{,}5 + 84{,}1}{-98{,}5 - \varepsilon_{B_1C_3}},$$

so erhält man $\varepsilon_{B_1C_3} = -127{,}3$ erg/cm², der mit dem unmittelbar erhaltenen Wert $-125{,}2$ erg/cm² befriedigend übereinstimmt. Diese empirisch aufgefundene Regel bedeutet also mit

Tabelle IX.

Werte zur Prüfung des Zusammenhangs (54) der Anhaftarbeiten ε_{AC_x} und $\varepsilon_{B_xC_x}$ von Wasser (A) und verschiedenen organischen Flüssigkeiten B_x an festen Stoffen C_x nach F. E. Bartell und L. S. Bartell. ($t = 25°$ C).

C_x	erg pro cm²											
	A = Wasser $\sigma_A = 72{,}08$		B_1 = α-Bromnaphthalin $\sigma_{B_1} = 44{,}00$ $\gamma_{AB_1} = 41{,}57$			B_2 = n-Butylazetat $\sigma_{B_2} = 24{,}06$ $\gamma_{AB_2} = 13{,}17$			B_3 = Benzol $\sigma_{B_3} = 28{,}22$ $\gamma_{AB_3} = 34{,}31$		
	$-\beta_{AC_x}$	$-\varepsilon_{AC_x}$	$\lambda_{AB_1C_x}$	$-\beta_{B_1C_x}$	$-\varepsilon_{B_1C_x}$	$\lambda_{AB_2C_x}$	$-\beta_{B_2C_x}$	$-\varepsilon_{B_2C_x}$	$\lambda_{AB_3C_x}$	$-\beta_{B_3C_x}$	$-\varepsilon_{B_3C_x}$
C_1 = Grauspießglanz 1	70,5	142,6	−16,0	54,5	98,5	−5,5	65,0	89,1	−15,5	55,0	83,2
C_2 = Aluminiumoxyd	76,7	148,8	−36,6	40,1	84,1	−12,2	64,5	88,6	−31,7	45,0	73,2
C_3 = Grauspießglanz 2	58,1	130,2	23,1	81,2	125,2	7,7	65,8	89,9	17,9	76,0	104,2
C_4 = Kohle	54,7	126,8	34,1	88,8	132,8	11,1	65,8	89,9	26,4	81,1	109,3

anderen Worten, daß die Änderungen der Anhaftärbeiten ε_{AC_2} und ε_{BC_2} beim Übergang von C_1 zu C_2, C_3 in einem von den anderen Phasen A bzw. B unabhängigen konstanten Verhältnis stehen.

Formal wäre dieser Befund damit im Einklang, daß jede ε_{AB}-Größe sich als Produkt zweier Funktionen darstellt, deren jede nur von einer der beiden beteiligten Phasen A und B abhängt:

$$\varepsilon_{AC} = f_{(A)} \cdot f_{(B)}. \qquad (58)$$

Wenn sich dies wenigstens bei manchen Fällen streng nachweisen ließe, müßte es von erheblichem Wert für die Deutung der Kräfte AB sein. Nach (14) ist es thermodynamisch nicht zu erwarten.

G. Schlußbemerkungen.

Erweiterungsmöglichkeiten des Überblickes.

Die in den Abschnitten B, C, D zusammengestellten Begriffe und thermodynamischen Beziehungen gelten zunächst für ideale Systeme (Unlöslichkeit, keine Adsorptionserscheinungen). Eine besondere Aufgabe besteht darin, die Grundgrößen σ und ε, insbesondere derjenigen Systeme, bei denen die empirischen Näherungsregeln gelten, von denen einige formal bei geeignet gewählten Konstanten ineinander übergeführt werden könnten, vom Standpunkt des Molekülbaues aus verständlich zu machen[1]). Weiterhin sind die Darlegungen, wie das einfache Beispiel in Kapitel E zeigt, sinngemäß auch auf verwickeltere Mehrphasensysteme zu übertragen, bei denen Mischphasen mit kapillarinaktiven oder kapillaraktiven Stoffen vorkommen, wo die Konzentrationsabhängigkeit der verschiedenen Zustandsgrößen mit zu beachten ist. Für den Übergang zu elektrochemischen Mehrphasensystemen ist die Einbeziehung von Ionen enthaltenden Phasen von Bedeutung, da damit auch Einflüsse natürlicher oder künstlicher makroskopischer elektrischer Felder auf die Phasengrenzenergien zu beachten sind (z. B. Elektrokapillarität). Schließlich sind über die Energieaussagen hinaus noch die entsprechenden kinetischen Eigenheiten (Quellungserscheinungen) zu berücksichtigen, in denen sich auch etwaige Hemmungen auswirken werden. Die Behandlung all dieser anschließenden Probleme würde aber den Rahmen der eingangs gestellten Aufgabe weit überschreiten.

1) Vgl. vor allem die hierher gehörenden Arbeiten von Harkins und Mitarbeitern (a. a. O.)

Erlangen, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität, Juli 1935.

(Eingegangen 22. August 1935.)

ZUSCHRIFTEN.

Der Effekt des magnetischen Feldes auf die Polarisation der Lichtemission von Wasserstoff.

Von J. Stark, R. Ritschl und H. Bomke.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Wir haben die Frage untersucht, ob das magnetische Feld die Lichtemission des Wasserstoffs in der Weise beeinflußt, daß die parallel den Kraftlinien schwingende Intensität verschieden wird von der senkrecht dazu schwingenden Intensität. Zu diesem Zwecke ließen wir Wasserstoffkanalstrahlen bei niedrigem Drucke in einem Magnetfeld längs seiner Achse verlaufen und verglichen die parallel und die senkrecht zum Magnetfeld schwingende Intensität für die Linien H_β und H_γ, und zwar sowohl im sogenannten Abklingleuchten bei sehr niedrigem Druck als auch im Stoßleuchten bei merklichem Druck auf dem Wege der Kanalstrahlen. Es ergab sich, daß die Polarisation der Lichtemission im sogenannten Axialitätseffekt der Kanalstrahlen, wie er von dem einen von uns mehrfach untersucht worden ist, durch das Magnetfeld verstärkt wird. Durch das magnetische Feld wird also die parallel zu ihm schwingende Intensität der Linien H_β und H_γ vergrößert, die senkrecht dazu schwingende Intensität verkleinert.

Eine ausführliche Mitteilung über unsere Messungen wird an anderer Stelle erfolgen.

Berlin-Charlottenburg, den 24. August 1935.

(Eingegangen 28. August 1935.)

Der Effekt des magnetischen Feldes auf die Intensitätsdissymmetrie der elektrischen Aufspaltung der Wasserstofflinien.

Von H. Bomke.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Auf Veranlassung von Herrn Präsident Stark hat der Verfasser an der Balmerserie des Wasserstoffes systematische Untersuchungen über den von Stark vor einiger Zeit aufgefundenen Effekt der Dissymmetrie der Lichtemission im elektrischen Felde angestellt. Es gelang, weitere Erscheinungsformen der Dissymmetrie der Lichtemission aufzufinden und unter anderem auch einen Einfluß

eines zusätzlichen Magnetfeldes auf den elektrischen Dissymmetrieeffekt festzustellen. Benutzt wurde eine Apparatur nach Art der bekannten Starkschen Kanalstrahleinrichtung zur Beobachtung des longitudinalen elektrischen Aufspaltungseffektes. Unterhalb der Elektroden des elektrischen Feldes befand sich außerdem ein zum Kanalstrahl koaxialer kleiner Elektromagnet, mit dessen Hilfe dem elektrischen Felde ein zusätzliches Magnetfeld von etwa 200 Gauß überlagert werden konnte. Die magnetischen Kraftlinien verliefen somit parallel der Richtung der Kanalstrahlen, aber senkrecht zur Richtung des elektrischen Feldes. Das zusätzliche magnetische Feld hat, wie sich erwies, einen beträchtlichen Einfluß auf die Größe der Dissymmetrie der Lichtemission im elektrischen Felde, und zwar bewirkt das Magnetfeld im Falle gleichlaufender Emission (Beobachtungsrichtung und positive elektrische Feldrichtung übereinstimmend) eine Verminderung der Intensitätsdissymmetrie, während dagegen bei entgegenlaufender Emission (Beobachtungsrichtung und positive elektrische Feldrichtung entgegengesetzt) die Intensitätsdissymmetrie durch das Magnetfeld verstärkt wird.

Die ausführliche Mitteilung wird nach Abschluß der Untersuchung erfolgen.

Berlin-Charlottenburg, den 26. August 1935.

(Eingegangen 28. August 1935.)

Über das photographische Ultrarotspektrum des Methylazetylens und den Kernabstand der $C-C$-Einfachbindung.

Von G. Herzberg, F. Patat und H. Verleger.

Es ist anzunehmen, daß im Methylazetylen ($CH_3-C\equiv CH$) die Gruppe $-C\equiv C-H$ wie im Azetylen selbst linear ist. Dann stellt das Methylazetylenmolekül einen symmetrischen Kreisel dar (die $-C\equiv C-H$-Gruppe bildet die Kreiselachse). Die Richtigkeit dieser Annahme über die Struktur des Moleküls kann durch die Untersuchung des ultraroten Rotationsschwingungsspektrums entschieden werden. Wir haben daher mit der gleichen Anordnung wie bei einigen früheren Arbeiten[1]) das Absorptionsspektrum des Methylazetylens im photographisch zugänglichen Ultrarot untersucht. Wir fanden eine intensive Absorptionsbande bei 1,03 μ, d. h. nahezu an derselben Stelle, an der die Bande $3\,\nu_3$ des C_2H_2 liegt. Die Bande ist daher mit größter Wahrscheinlichkeit wie beim C_2H_2 als zweite Oberschwingung der $C-H$-Schwingung zu deuten. Es handelt sich also um eine Schwingung parallel zur Kreiselachse (//-Bande). Damit ist auch die Feinstruktur der Bande in Übereinstimmung. Sie besteht nämlich wie die entsprechende C_2H_2-Bande aus einem deutlichen P- und R-Zweig und außerdem einem Q-Zweig, der bei C_2H_2 nicht vorhanden ist. Das Auftreten dieses Q-Zweiges ist gerade dadurch bedingt, daß das Molekül nicht mehr wie C_2H_2 linear ist. Beim symmetrischen Kreisel gelten nämlich für eine //-Bande nach Dennison[1]) die Auswahlregeln $\Delta K = 0$ und $\Delta J = 0, \pm 1$, was gerade die genannten drei Zweige ergibt[2]).

Auf Aufnahmen in der zweiten Ordnung des Darmstädter 3-m-Gitters gelang es, den P-Zweig der Bande vollständig und den R-Zweig zum Teil in eine einfache Folge von Linien aufzulösen. Die Linienabstände betragen 0,75 bis 0,45 cm^{-1}. Die genauere Ausmessung und Analyse, über die wir später ausführlicher berichten werden[3]), ergab für das Trägheitsmoment um die zur Kreiselachse senkrechte Achse den Wert $97{,}59\ g \cdot cm^2$.

Aus dem Wert für das Trägheitsmoment können die verschiedenen Kernabstände nicht unabhängig voneinander berechnet werden. Wenn man jedoch annimmt, daß der $\equiv C-H$- und $-C\equiv C$-Abstand derselbe ist wie im Azetylen[4]) und daß der $C-H$-Abstand in der CH_3-Gruppe und ebenso die Valenzwinkel dieselben sind wie im Methan[5]), kann man den einzigen noch unbekannten Kernabstand $>C-C<$ der Kohlenstoffeinfachbindung berechnen. Es ergibt sich der Wert $1{,}525 \pm 0{,}005$ A. Dieser Wert gilt natürlich zunächst nur für das Methylazetylenmolekül, es ist aber sehr wahrscheinlich, daß auch bei anderen Molekülen dieser Abstand von etwa derselben Größe ist.

Außer der Festlegung des Kernabstandes der $C-C$-Einfachbindung ist nach dem Gesagten durch die vorliegende Untersuchung sichergestellt, daß das Methylazetylenmolekül tatsächlich einen symmetrischen Kreisel darstellt, daß also die vier Atome $-C-C\equiv C-H$ auf einer Geraden liegen.

Der „Agfa" möchten wir wiederum für die Überlassung ihrer schönen Infrarotplatten aufrichtig danken.

1) G. Herzberg u. J. W. T. Spinks, Zeitschr. f. Phys. **89**, 474, 1934; G. Herzberg, F. Patat u. H. Verleger, Zeitschr. f. Elektrochemie **41**, 522, 1935.

1) D. M. Dennison, Rev. mod. Phys. **3**, 280, 1931.

2) Eine $\perp$-Bande, wie sie einer $\perp$-Schwingung der CH_3-Gruppe entsprechen würde und wie wir sie bei den Methylhalogeniden beobachtet haben (noch nicht veröffentlicht), ist bisher beim Methylazetylen nicht gefunden worden.

3) Der Gang der Analyse ist vollkommen analog wie bei C_2H_2 bzw. bei zweiatomigen Molekülen.

4) G. Herzberg, F. Patat, J. W. T. Spinks, Zeitschr. f. Phys. **92**, 87, 1934.

5) N. Ginsburg u. E. F. Barker, Phys. Rev. **47**, 641, 1935.

Darmstadt, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, August 1935.

Göttingen, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, August 1935.

(Eingegangen 22. August 1935.)

BESPRECHUNGEN.

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten.

A. C. S. van Heel, L'emploi des liquides dans la construction des spectrographes. Gr.-8°. 20 S. Mit 6 Figuren. Paris 1934. Editions de la revue d'optique théorique et instrumentale. Broschiert Frcs. 5.—.

Das vorliegende Heftchen gibt in vier Arbeiten Erfahrungen, die mit Flüssigkeitsprismen gemacht wurden. Als Substanzen sind CS_2 und zimtsaures Äthyl benutzt, um Spektrographen großer Lichtstärke und guter Ausführung zu bauen.

Meyer.

R. de L. Kronig, The optical basis of the theory of valency. 8°. X und 246 S. Mit 65 Abb. Cambridge (England) 1935. University Press. Geb. 16 sh.

In den letzten Jahren wurde der Zusammenhang der chemischen Bindung mit den übrigen Eigenschaften der Atome und Molekeln weitgehend geklärt durch die optische Untersuchung dieser Gebilde und durch die Anwendung der Quantenmechanik. Einer der Forscher, die zu dieser Entwicklung beigetragen haben, beschert uns hier eine klare, knappe, das Wesentliche bringende Darstellung des Beitrages der Physik zur Frage der chemischen Bindung. Da die Ergebnisse der Quantenmechanik nicht mathematisch begründet, aber ausführlich diskutiert werden und da immer auf den Anschluß an die klassische Betrachtung der Vorgänge Wert gelegt wird, ist das Bändchen auch für Chemiker mit allgemeiner physikalischer Bildung gut lesbar. Auch der Physiker wird es begrüßen. Für ihn ist es eine schöne Ergänzung zu Kronigs Buch über Bandenspektren und Molekelbau (1930). Während dort die theoretisch streng behandelten Eigenschaften der zweiatomigen Molekeln dargestellt wurden, stehen hier die Näherungsmethoden im Vordergrund, mit denen man Aufschluß erhält über die Zustände der Elektronen in zwei- und mehratomigen Molekeln, die dann wieder für die Stabilität und das chemische Verhalten wichtig sind.

Das Buch enthält einen Abriß der Methoden, wie man mittels Röntgen- oder Kathodenstrahlen Form, Größe und Elektronenverteilung der Atome und Molekeln untersucht. Ein kurzer Abschnitt berichtet über die Ergebnisse der Theorie der Atomspektren und ihres Zusammenhangs mit dem periodischen System der Elemente. Zwei längere Abschnitte stellen dar die Hauptzüge im Bau der Spektren der zwei- und mehratomigen Molekeln; im Mittelpunkt stehen die verschiedenen Näherungsmethoden, mit denen man die chemische Bindung physikalisch verständlich gemacht hat, außerdem ist der Bau einiger wichtiger spezieller Molekeln geschildert. Der Schlußabschnitt geht ein auf die Vorgänge der Dissoziation, der „Prädissoziation" und der chemischen Reaktionen.

Das sich durch die glückliche Vereinigung von wissenschaftlicher Strenge und verständlicher Darstellung auszeichnende Buch sei Physikern und Chemikern warm empfohlen. F. Hund.

K. W. Meißner, Spektroskopie. Kl.-8°. 180 S. Mit 102 Fig. Sammlung Göschen, Band 1091. Leipzig-Berlin 1935. Walter de Gruyter & Co. RM 1.62.

Die bekannte Sammlung hat mit diesem Bändchen eine wesentliche Bereicherung erfahren! In fünf Abschnitten (Bau und Wirkungsweise der Spektralapparate; Erzeugung und Messung der Spektren; Gesetzmäßigkeiten der Spektren; Beeinflussung der Spektrallinien durch magnetische und elektrische Felder; Anwendungen der Spektroskopie) ist auf relativ geringem Raum ein klarer und überraschend reichhaltiger Überblick über ein wesentliches Spezialgebiet der modernen Physik gegeben. Klare Zeichnungen und Reproduktionen vieler geradezu glänzender Aufnahmen machen das Büchlein besonders wertvoll. E. H. L. Meyer.

NACHRICHTEN.

Habilitiert: an der Deutschen Universität Prag Dr. Kurt Sitte für Physik, an der Universität Wien Dr. Friedrich Lauscher für Physik, insbesondere Meteorologie und Geodynamik.

Ernannt: der Dozent Dr. Karl Heinrich Slotta an der Universität Breslau zum a. o. Professor der Chemie bzw. Arzneistoff-Synthese ebenda (unter gleichzeitiger Berufung als Leiter der Abteilung für Chemie und Pharmakologie am staatlichen Forschungsinstitut Butantan an der Universität Sao Paolo, Brasilien), Professor Dr. Ernst A. Hauser in Wien zum ord. Professor für angewandte Kolloidchemie am Massachusetts Inst. Techn. in Cambridge Mass., der ord. Professor a. D. für Experimentalphysik an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Gustav Hertz zum Honorarprofessor an der gleichen Hochschule, der a. o. Professor für anorganische Chemie an der Universität Berlin Dr. Hermann Leuchs zum ord. Professor ebenda.

In den Ruhestand: der ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität Königsberg Dr. Walter Kaufmann, der ord. Professor der Chemie an der Universität Berlin Geh. Regierungsrat Dr. Artur Binz.

Gestorben: der frühere ord. Professor der Mathematik an der Universität Berlin Geh. Regierungsrat Dr. Friedrich Schottky, der Begründer des Glaswerkes Dr. Otto Schott u. Genossen in Jena Dr. Otto Schott.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
DA.: 1400. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.